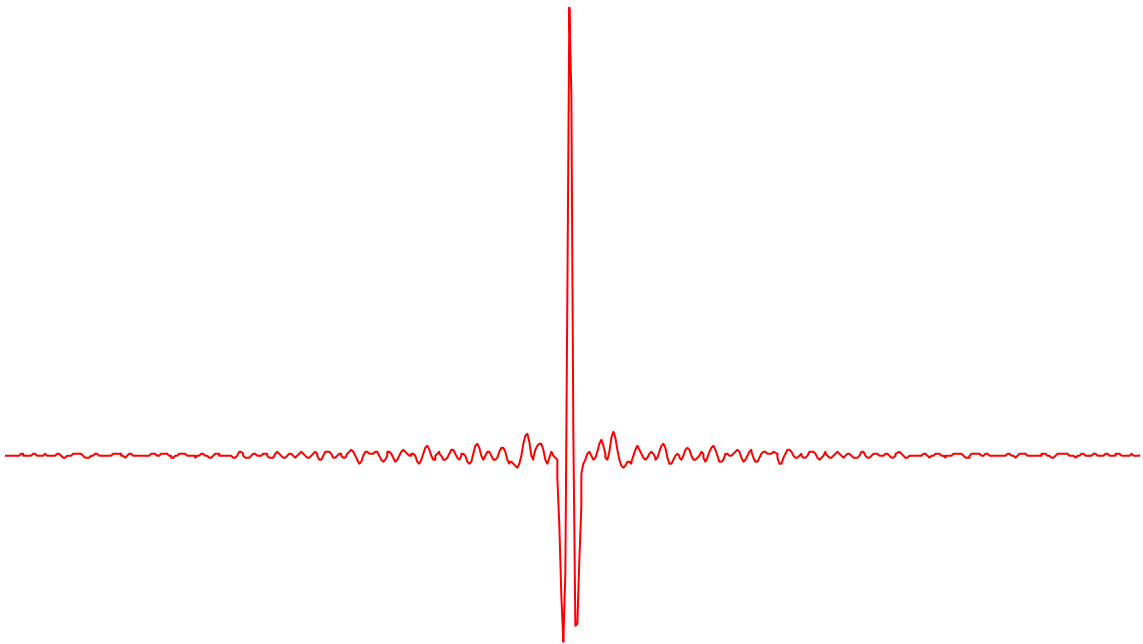


FTIR analysis of gaseous emissions

A report from the practice

by
Per-Anders Wallin, Olle Moberg AB
May 1997



Interferogram of a black-body source

Summary

Experiences from several years use of FTIR spectrometry in flue gas analysis are described in this report. One implication, among others, of the FTIR is that several compounds in the flue gas can be simultaneously analysed on-line with the same instrument. Measurements have been made both in the laboratory and at many power generating plants. Measurement methods for eleven different components in flue gases are described.

The following general conclusions can be drawn:

- FTIR analysis offers a unique flexibility in terms of possible components and measuring ranges.
- A large amount of calibration work is necessary. On the other hand, the calibration is "absolute".
- The demand of analytical skill with the user is for the time being larger than it is for conventional instruments.
- No problems of mechanical instability has been encountered.
- No excessive demand for maintenance has been observed.

1 Introduction

Measurement of emissions from combustion processes have traditionally been limited to only few compounds, primarily CO, SO₂ and NO_x. These compounds are usually measured using single component UV and NDIR instruments. Chemiluminescence analysers have also been used for NO_x. Thus a separate instrument is needed for each and every compound to be measured. A number of factors have made it increasingly interesting to measure a larger number of compounds in flue gases. Among these factors the following are noteworthy:

- Application of flue gas cleaning technology, like SNCR, may lead to excessive emission of by-products like NH₃
- Changing of operational strategies where knowledge about emissions due to the changed parameters is little or unknown
- The discovery that burning of bio-fuels may create a broad spectrum of volatile organic compounds (VOC)

To conduct emission measurements in the field with the requirement to also analyse a number of additional compounds, implies a number of complications for those working with traditional flue gas analysers. The number of analysers tend to be too high and the costs tend to be very high.

Flue gas analysis with FTIR spectrometers provides almost all information needed from a complex flue gas sample. It provides a number of principal advantages like:

- a great number of compounds can be simultaneously measured in one sample with one instrument
- sample spectra can be analysed on-line and recorded for post-analysis, should more spectral information about unknown compounds be wanted
- spectral interferences can be cancelled using modern mathematical tools (multivariate calibration)
- The analytical methodology can to a great extent be modified to fit a particular analysis problem

In 1990 my company, Olle Moberg AB, started a comprehensive calibration work on an FTIR analyser with a 4m gas cell heated to 200 °C. A number of prediction routines were developed. These routines have been used for a great number of measurements on different combustion gases including analysis of fumes from fire experiments in a materials testing laboratory. The results of this work are reported in the following pages.

3 Analysteknik (Analysis technology)

För att kunna utnyttja FTIR teknikens alla fördelar vid analys av rökgaser krävs att man specificerar sina behov avseende de tillämpningar som är aktuella.

Om en FTIR-analysator är tänkt som ett fast, kontinuerligt mätande instrument är kraven på flexibilitet hos utrustningen normalt mindre men svarstid, tillgänglighet och precision däremot mycket viktiga. När det gäller svarstid har mätcellens volym en avgörande betydelse då det vid stor cellvolym krävs längre tid för utbyte av gasen i cellen vilket bestämmer tidsfördröjningen i mätresultaten. Om man däremot väljer en cell med mindre volym sker detta oftast på bekostnad av noggrannheten i analysen.

Svarstiden är också relaterad till den observationstid (antal adderade scan) som krävs för en noggrann analys. Den stokastiska brusnivån minskar då antalet scan ökar (se avsnittet Mätutrustning).

Om kravet är en snabb uppdatering av mätresultat bör en cell med större kyvettlängd väljas, i storleksordningen 10-20 meter beroende på vilka ämnen som skall kvantifieras. Observationstiden kan då förkortas. Om man å andra sidan enbart är intresserad av ett medelvärde under en längre tid kan en kortare cell användas. Observationstiden kan sedan väljas godtyckligt. Man erhåller på detta sätt ett integrerat medelvärde.

Man kan också minska svarstiden genom att använda en känsligare detektor då signal/brusförhållande här är väsentligt bättre.

Fördelarna med att använda FTIR-teknik vid analys av gaser kan sammanfattas i följande punkter:

- En analysator för alla i gasen ingående komponenter.
- Kalibrering som utförts är fysikaliskt lagbunden och gäller därför framledes utan att någon ny kalibrering behöver företas (under vissa förutsättningar).
- Möjlighet att i efterhand spektralstudera utförd mätning och därmed minska risken för felmätning p g a interfererande ämnen.
- Hög spektral upplösning som möjliggör kvalitativa studier av mätspektra.
- Möjlighet att haltbestämma ämnen över ett mycket stort koncentrationsområde utan ändringar av mätsystemet.

För att utvärdera erhållna spektra är åtminstone tre principiellt olika tekniker tänkbara: PLS (partial least squares) - metodik, differentiell absorptionsmetodik resp baslinjesrelaterad metodik. Samtliga tekniker bygger på datorbearbetning av erhållna spektraldata.

PLS bygger på matrisberäkning som förutsätter linjära absorptions-koncentrationssamband för att uppnå en tillfredsställande noggrannhet över ett större mätområde. Det är denna teknik som normalt erbjuds i samband med FTIR-teknik. Strategin var därför inledningsvis en satsning på PLS, men denna metod övergavs p g a de begränsningar som är inbyggda i denna.

Då det gäller haltbestämning av lättare kolväten med PLS-metodiken innebär detta att man får stora avvikelser på grund av den olinjäritet som dessa i allmänhet uppvisar. Om man begränsar sig till ett relativt smalt koncentrationsområde eller om man väljer en betydligt kortare celllängd än vad som här använts kan metoden ha vissa fördelar då olinjäriteten vid lägre absorptionsnivåer ej är så uttalad. Detta sker dock i de flesta fall på bekostnad av mätprecision. Denna värdering har bekräftats av andra laboratorier med erfarenheter av FTIR-teknik.

Baslinjesrelaterad metodik innebär att den absorptions som ska mätas relateras till en nollnivå (baslinje) som ej alltid har samma värde över hela våglängdsområdet. Metodiken har nackdelar vad gäller baslinjeförskjutning p g a eventuella energivariationer i mätsystem, t ex ändringar av ljustransmissionen och ändringar av ljuskällans temperatur. Möjlighet finns att korrigera detta programmässigt men det har bedömts kvarstå en viss osäkerhet.

Slutligen valdes därför differentiell absorptionsmetodik som den mest lämpade utvärderingstekniken. Denna innebär att absorptionen vid ett givet kvantifieringsvågtalet relateras till absorptionen vid ett basvågtalet som ej nödvändigtvis ligger på baslinjen. Absorptionen från eventuellt störande ämnen får dock inte ha olika haltberoende vid basvågtalet och kvantifieringsvågtalet. Kvantifieringsvågtalet och basvågtalet skall under dessa förutsättningar väljas så nära varandra som möjligt för att undvika fel p.g.a. baslinjeförskjutning. Eftersom spektra finns lagrade i digital form, är informationen lättillgänglig för datorbearbetning, och eftersom reproducerbarheten hos vågtaletsskalan är hög, kan en mycket god precision uppnås vid subtraktion mellan två punkter i ett upptaget spektra.

4 Kalibreringsmetoder (Calibration methods)

Kalibreringen av FTIR-analysatorn har utförts med kalibreringsgaser vars koncentration anpassats efter de halter som kan förväntas i rökgaser. Gaserna har späts ut med kvävgas för att erhålla det antal koncentrationpunkter (normalt ca 10 st) som ansetts nödvändigt för att uppnå tillräckligt stor noggrannhet vid linjäriseringen.

Vid spädningen av kalibreringsgaserna har kalibrerade massflödesregulatorer använts. Tre regulatorer av typ Hi-Tec F-201 C-FA-22 användes, två med ett maxflöde av 11 lit/min och en med ett maxflöde av 0,5 lit/min vid en flödesnoggrannhet på ± 1 %. Regulatorn med det lägre maxflödet användes för att uppnå tillförlitlighet vid spädning ner till några få ppm. Vid lägre halter har också ett större antal spektra adderats för minska brusets inverkan.

Kalibreringsspektra har upptagits med kontinuerligt flödande gasblandningar under atmosfärstryck. Temperaturen har hållits konstant vid 80 ± 1 °C.

Spädning av kalibreringsgaserna med koldioxid har utförts i mindre omfattning för att undersöka koldioxidens eventuella matriseffekt, dvs interaktionen mellan olika komponenter i en gasblandning som orsakar förändringar av spekrat för ett ämne i jämförelse med spekrat för det rena ämnet. Denna störning får inte förväxlas med den additiva störningseffekt som man normalt lägger i begreppet interferens.

De tester som utförts har normalt ej visat på några signifikanta störningar i form av interaktion. Icke accepterbara effekter har dock påvisats vid höga halter metan (>150 ppm) i blandning med koldioxid i varierande halter. Denna effekt påvisades vid kvantifieringsvågtalet i det område där metanabsorptionen är högst. Problemet har dock lösts genom att mäta högre halter av metan vid annat vågtal och därigenom säkra noggrannheten vid kvantifiering.

Eventuella matriseffekter från vatten har inte undersökts inom projektet.

Koncentrationerna som erhållits ur spädningsförfarandet tillsammans med de absorbansvärden som uppmätts från upptagna spektra vid valda vågtal, har sedan behandlats i ett kurvanpassningsprogram för utvärdering. De framtagna ekvationerna för förhållandet mellan koncentration och absorbans ligger sedan till grund för en beräkningsalgoritm för respektive ämne.

När spektral information finns från alla ämnen vid olika koncentrationer kan man genom datorbearbetning beräkna storleken av de additiva interferenserna som dessa utövar på varandra vid olika vågtal. Den inhämtade informationen läggs sedan in i beräkningsalgoritmen för varje ämne.

Omfattande kontroller har utförts för att verifiera tillförlitligheten hos beräkningsalgoritmerna.

Följande kontroller har i olika sammanhang utförts:

- Jämförelse med konventionella instrument då detta har varit möjligt.
- Haltbestämning av ämnen i en gasblandning innehållande interfererande ämnen.
- Användning av spektrumsutdragn.
- Absorption (borttagande) av störande ämnen i gasen före analys.
- Jämförelse mellan ur bränsleanalys beräknad halt och uppmätt (gäller endast SO₂).

Spektrumsutdragn innebär att man subtraherar ett spektra av ett rent, störande ämne från ett provspektra i syfte att eliminera absorbansen av det störande ämnet från provspektrat. Detta innebär att man i vissa fall utifrån det bearbetade spekrat kan beräkna halten av aktuellt ämne störningsfritt.

Vad gäller absorption av störande ämnen har koldioxid avlägsnats från en provgas med hjälp av en absorbent för att verifiera erhållna mätresultat av lustgas i rökgaser. Resultaten från dessa tester visar en mycket god överensstämmelse med motsvarande mätning i närvaro av koldioxid. Koldioxid stör kraftigt i området där lustgas kvantifieras och det är i detta fall svårt att verifiera mätresultaten genom att använda spektrumsutdragn.

5 Ämnesspecifika beskrivningar (Compound specific descriptions)

Nedan redovisas beskrivningar av mätmetodiken för elva olika rökgaskomponenter.

Detektionsgränsen anger den halt då ämnet kan påvisas vid manuell granskning av spektra. Algoritmisk detektionsgräns anger den halt då utvärderingsprogrammet med säkerhet påvisar förekomsten av ämnet. Generellt gäller att korrektioner för störande ämnen görs i algoritmerna m h a absorbansen för de störande ämnena vid deras kvantifieringsvägtal.

Mättonoggrannheten som anges inkluderar onoggrannheten i resp. kalibrergas. Denna är i de flesta fall den dominerande felkomponenten. Om ett absolut sant värde för kalibrergasens halt vore känt, skulle därför mättonoggrannheten vara avsevärt mindre.

5.1 Carbon dioxide

Carbon dioxide has a number of absorption bands in the infrared. Since not only the sensitivity for carbon oxide is high - but also the concentration in flue gases is high - there are only few wavenumber areas where it can be quantified with good accuracy. The reasons are interfering compounds and the fact that the absorbance values are much too high. We have selected the narrow 791.5 cm^{-1} band for analytical and the 789.14 cm^{-1} band as a base wavenumbers. (see fig. 5). From fig. 4 one can see that the absorbance value does not exceed $A=1$ which is valuable for obtaining good accuracy

Water vapour is the only compound which interferes with the measurement. The choice of the above mentioned base wavenumber provides good accuracy up to about 3% (v/v) water. For higher concentrations of water we have developed an interference compensation algorithm. Fig. 6 shows spectra for water and carbon dioxide where one see that the analytical and base wavenumbers for carbon dioxide do not interfere with the water. Parallel measurements with other types of instruments on different types of flue gases have indicated a high degree of agreement at concentrations up to 30% (v/v) water vapour.

Fig. 7 shows a moist flue gas spectrum. The carbon dioxide concentration is 6.5%. Fig 8 shows the corresponding spectrum after spectral subtraction of the water bands.

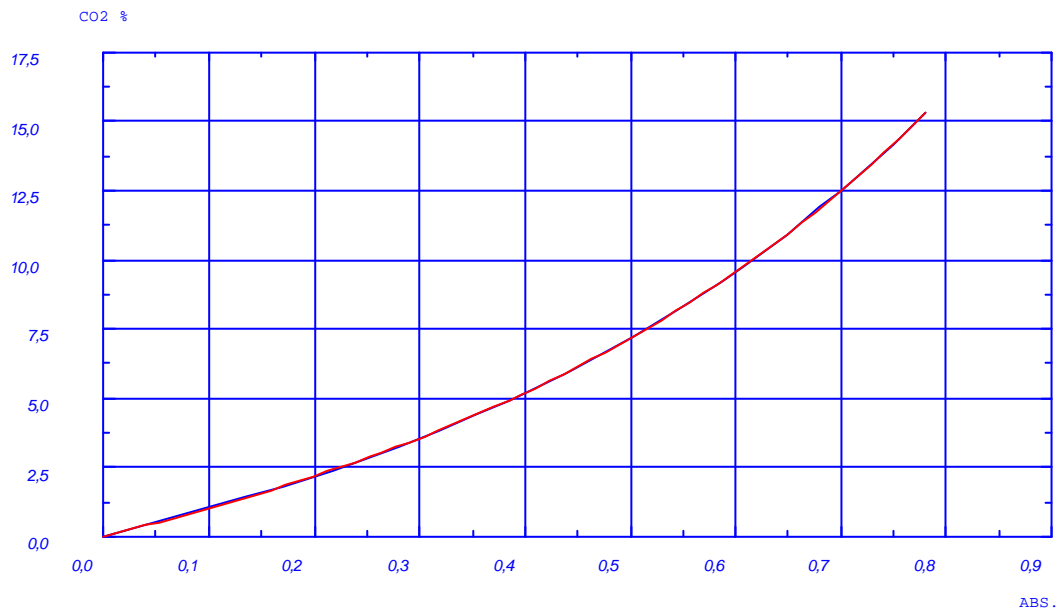


Fig. 4 Concentration of carbon dioxide vs absorbance at 791.53 cm^{-1} .

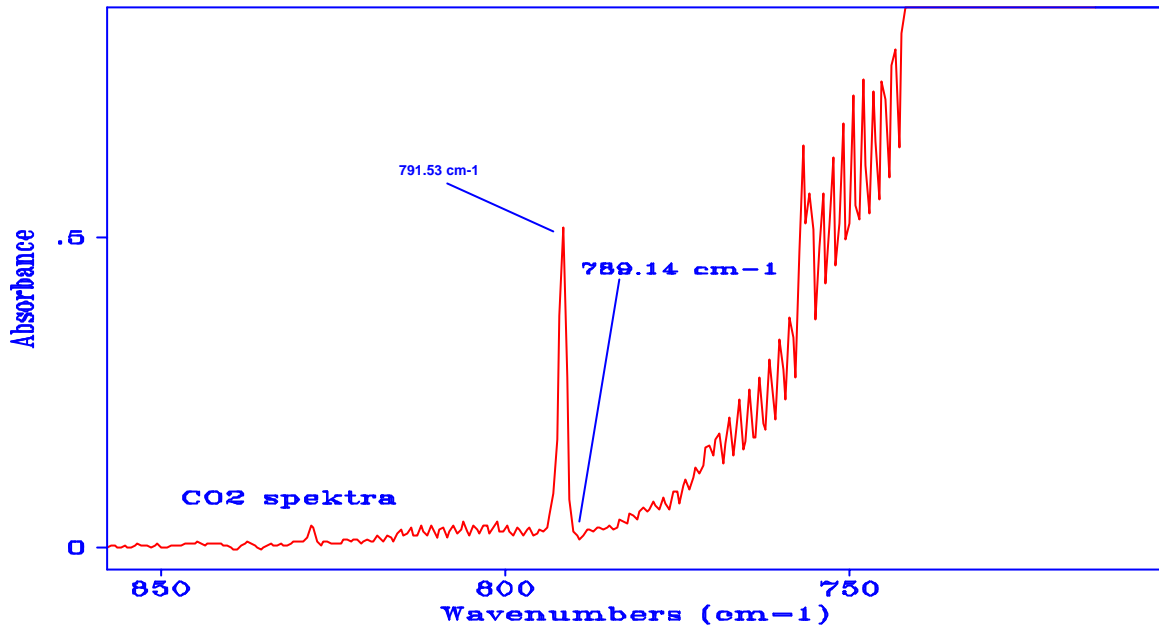


Fig. 5 Calibration spectrum of carbon dioxide with quantitation and base wave numbers

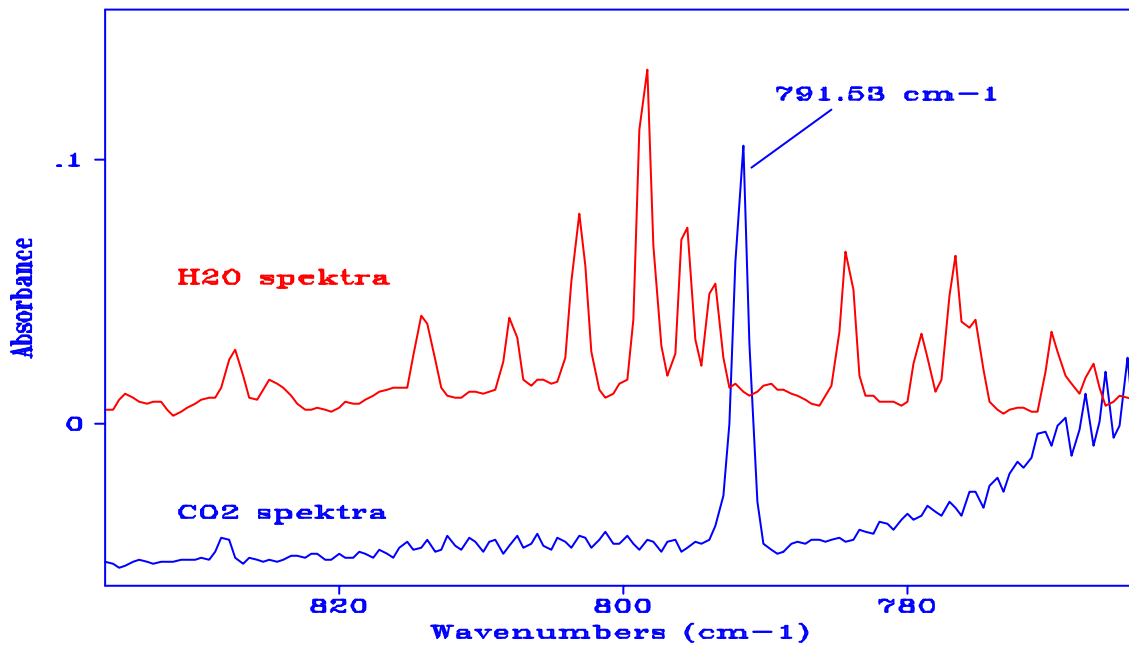


Fig. 6 Comparison of spectra of carbon monoxide and water.

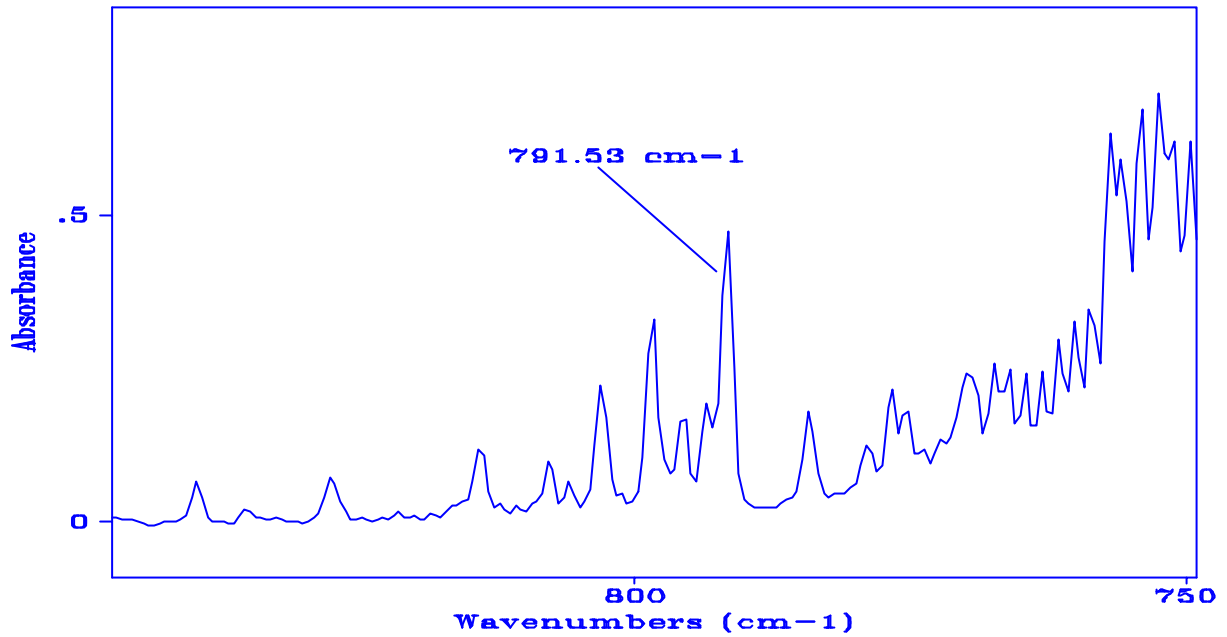


Fig. 7 Spectrum of a flue gas with high moisture content.

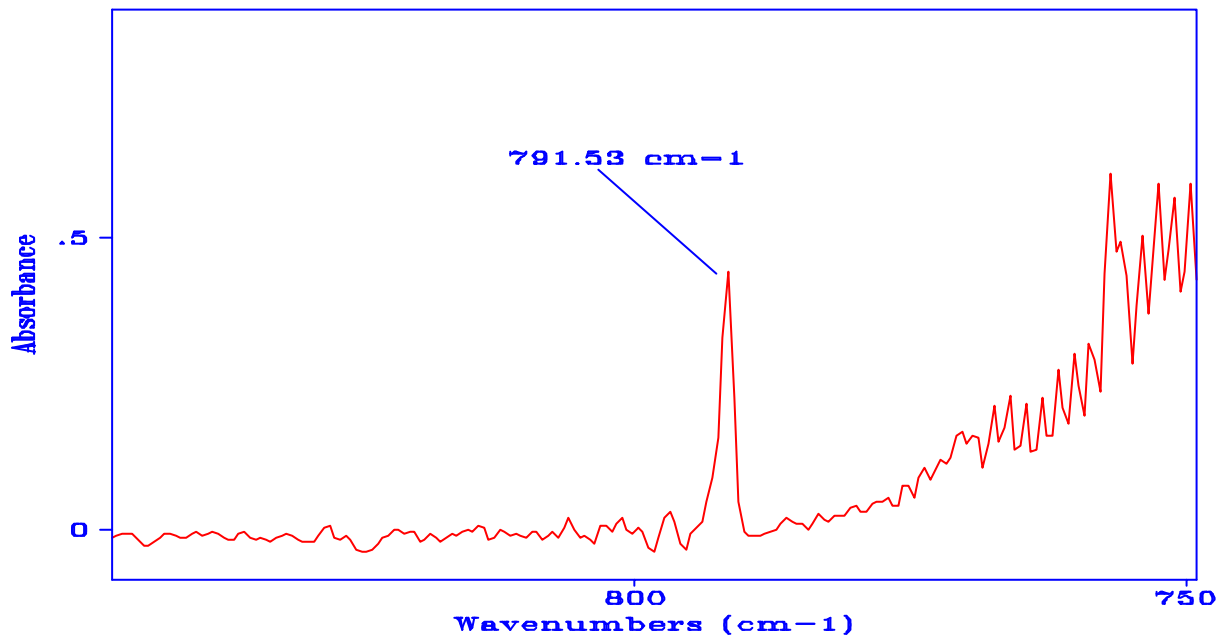


Fig. 8 Flue gas spectrum of fig. 7 with water subtracted

5.2 Carbon monoxide

Carbon monoxide is active only in the range 2250 - 2000 cm^{-1} . All the absorption bands are non-linear over the concentration range over which CO usually occurs in flue gases. Fig. 9 shows the relation between absorbance and concentration at the wavenumber (2131 cm^{-1}) we have selected for the quantitation. The entire spectrum of carbon monoxide is shown in fig. 10. Concentration up to 1% can be determined with good accuracy due to the low absorption coefficient.

Interfering compounds are water vapour, carbon dioxide and nitrous oxide. When using 1 cm^{-1} spectral resolution there are absorption bands for CO which are not at all disturbed by these compounds. To illustrate this we have included some spectra. Fig. 11 shows calibration spectra of carbon monoxide and

carbon dioxide. It is evident that the CO band at 2131 cm^{-1} is well separated from the CO_2 bands. Fig. 12 shows a spectrum of a mixture between CO and CO_2 with the quantitation wavenumber indicated

The quantitation wavenumber is also chosen considering the effects from water vapour and nitrous oxide. Figs. 13 and 14 reveal that the water absorption bands are well separated from the CO quantitation wavenumber. Nitrous oxide which is a known interferent on CO measurements with NDIR analysers is safely separated from the quantifying wavenumber (see fig. 15).

The quantitation algorithm still includes compensation for the remaining small interferences from carbon dioxide and water vapour

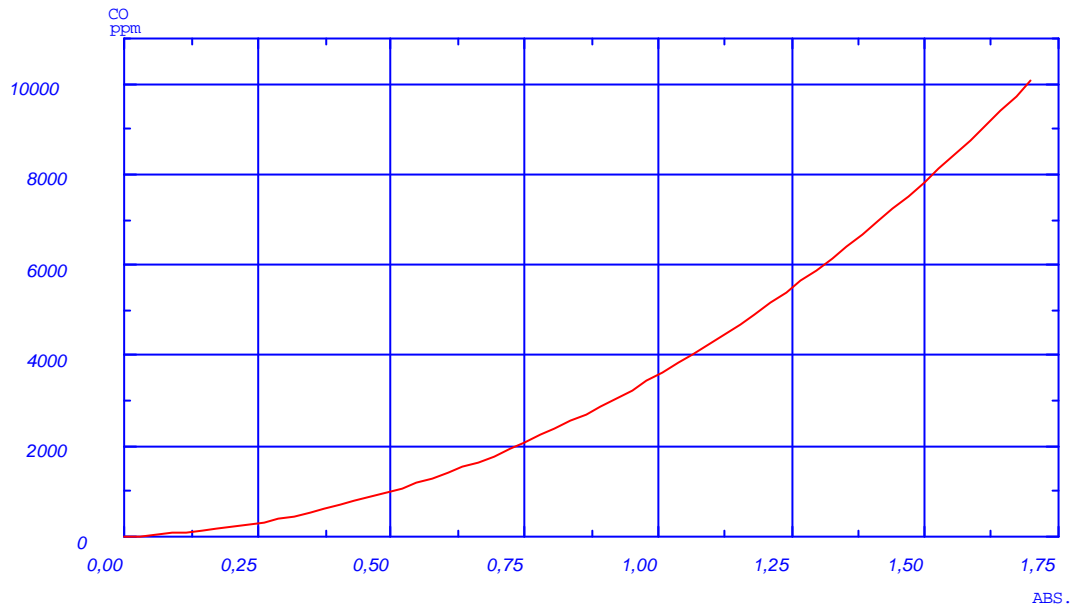


Fig. 9 Concentration of carbon monoxide vs absorbance at 2131 cm^{-1} .

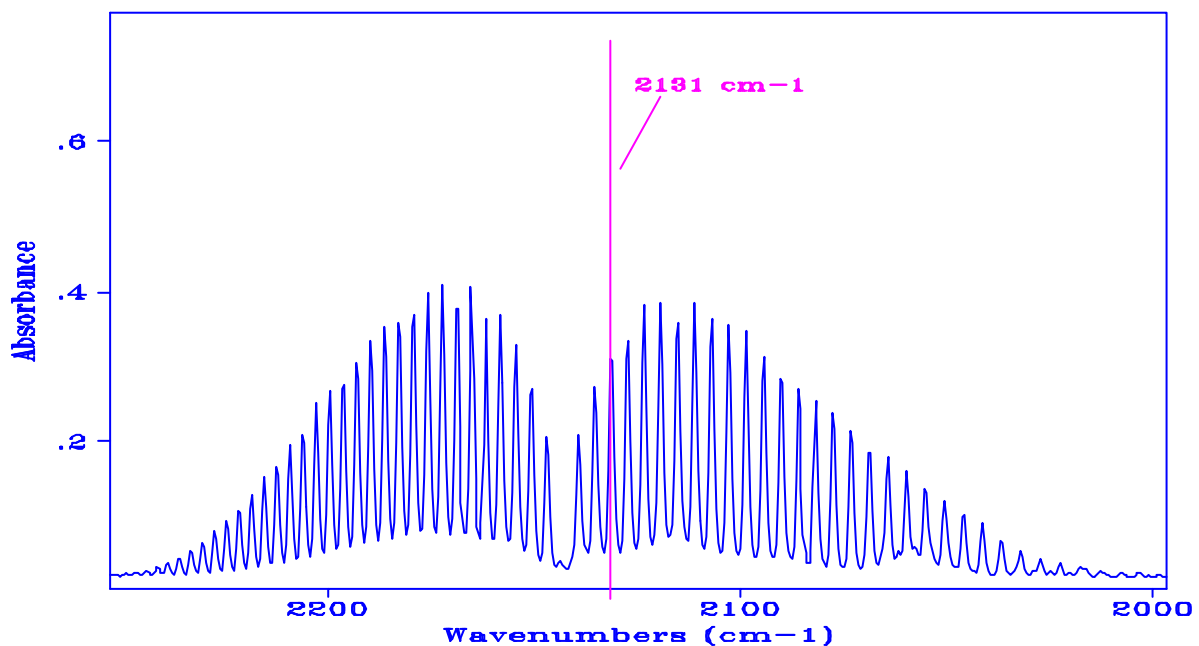


Fig. 10 Calibration spectrum of carbon monoxide. with the quantitation wavenumber

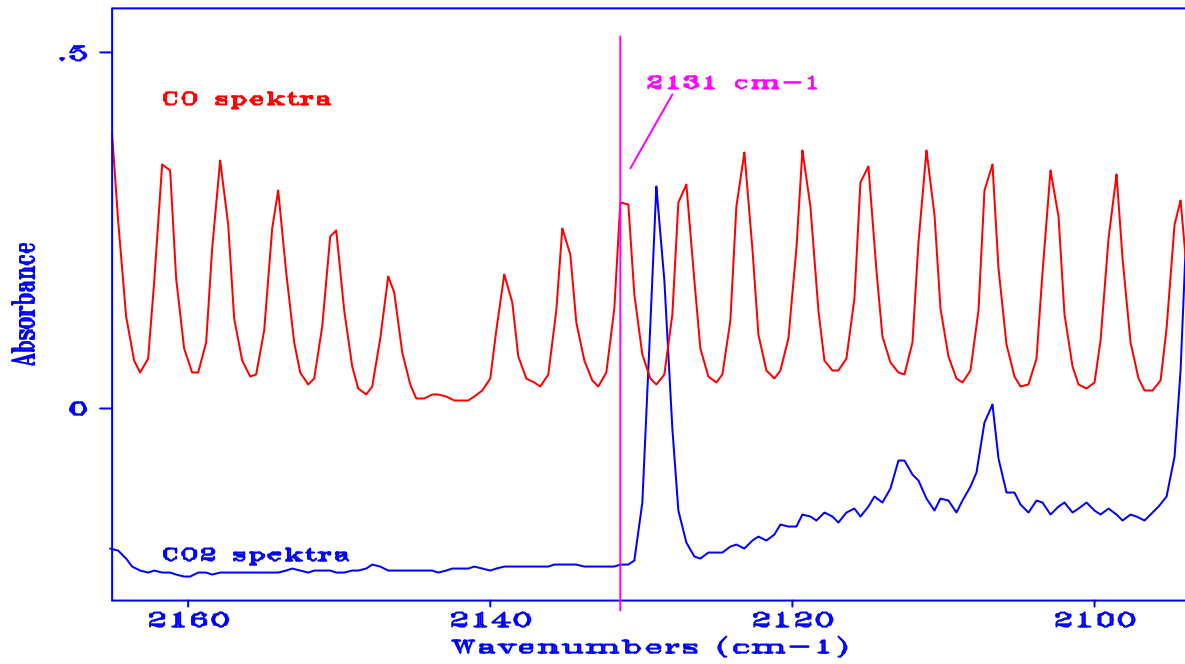


Fig. 11 CO_2 (lower spectrum) has no influence on the quantitation wavenumber for CO.

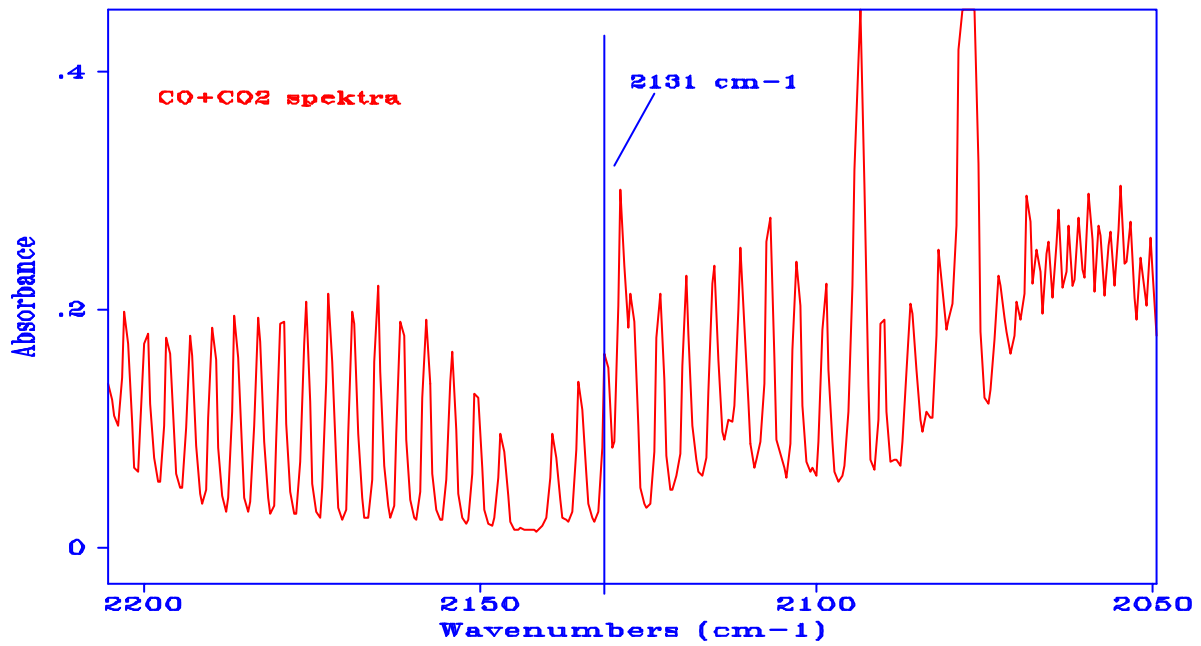


Fig. 12 Spectrum of a mixture of carbon monoxide and carbon dioxide

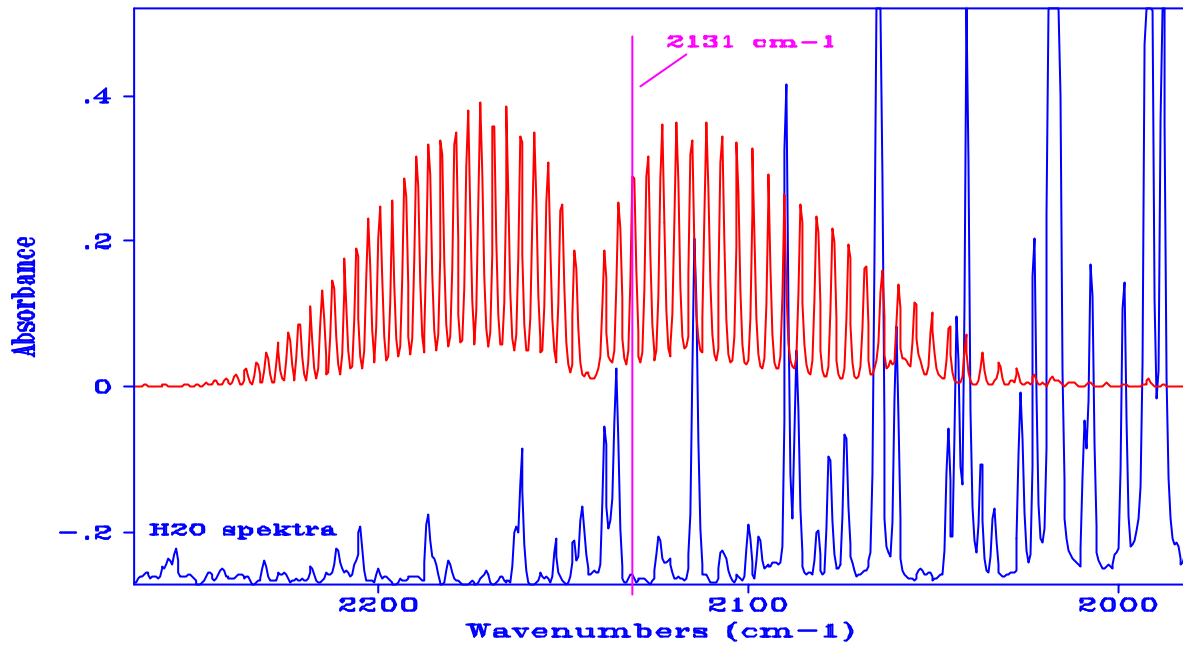


Fig. 13 Interference from water on carbon monoxide has no impact at the quantitation wave number.

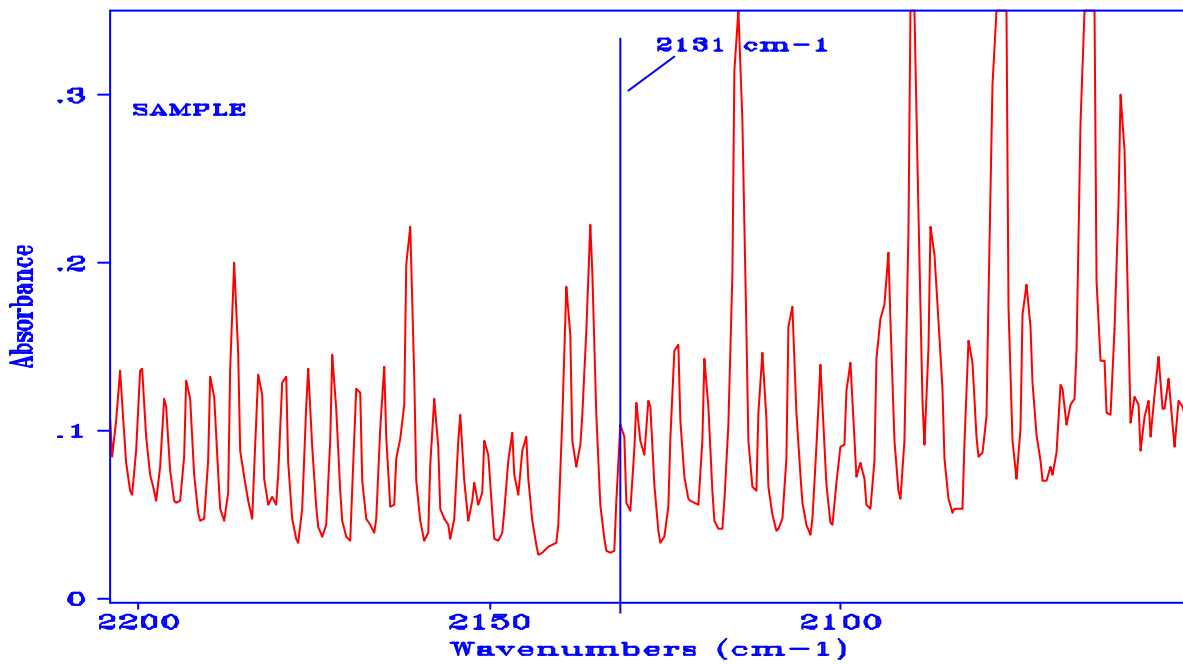


Fig. 14 Flue gas spectrum of carbon monoxide and water at relatively high concentration level.

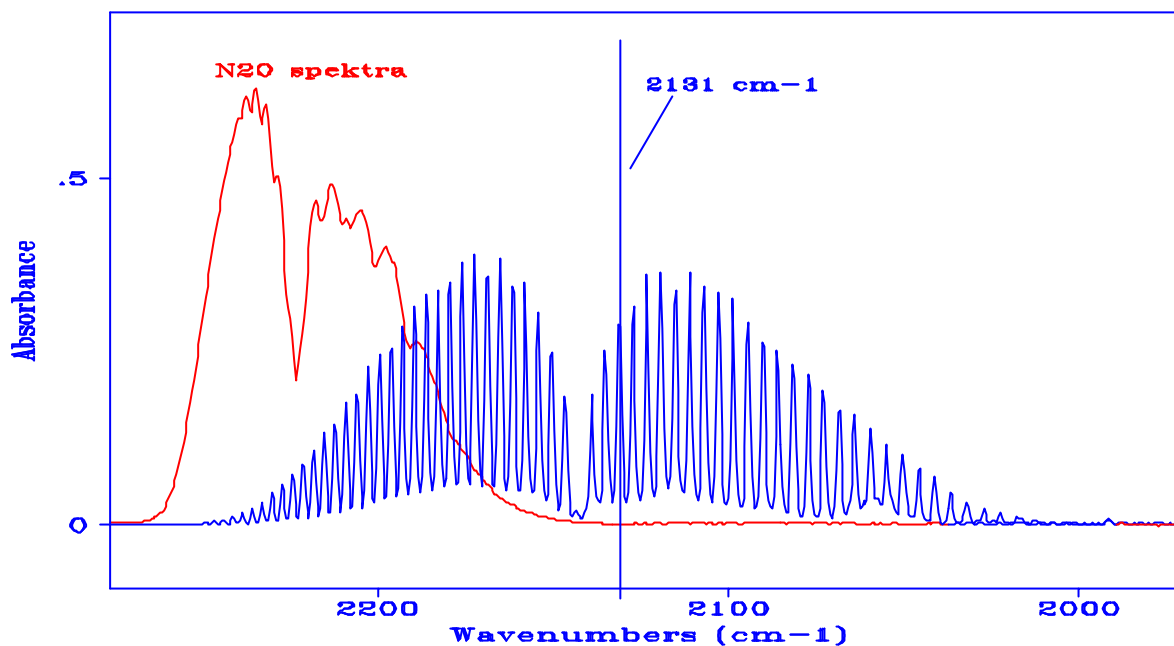


Fig. 15 Influence of nitrous oxide on carbon monoxide is well separated 2131 cm^{-1} .

5.3 Nitric oxide

Nitric Oxide (NO) absorbs infrared radiation only in the range 1950-1800 cm^{-1} . The absorption coefficient is low. NO is therefore regarded as difficult to analyse using infrared absorption spectroscopy. Still it has become common practise to do NO analysis in the infrared due to more reliable instrumentation as compared with i.e. chemiluminescence instrumentation.

If the measurement is made on completely burned-out and dried gas there are practically no interference risks. If, however, ethylene is present, we have a different situation. Ethylene interferes over the whole NO range.

Water vapour is a severe interferent gas and a lot of caution has to be applied in the construction of interference compensation algorithms. For accurate measurements of NO we thus include compensation for interferences from water vapor, carbon dioxide and ethylene. 1902.8 cm^{-1} has proven to be the best quantitation wavenumber. (see fig. 17). The relation between concentration and absorbance at this wavelength is shown in fig. 16

The interference from carbon dioxide is depicted in fig. 18. The absorbance is low and can be described with a linear function. The disturbance from water vapour is however both strong and non-linear. Figs. 21 and fig 21a illustrate the interference from water vapor.

Ethylene may be present in understoichiometric situations, especially with bio-fuels. It is therefore important to consider the interference effect when there are high demands to measure low concentrations NO with high accuracy ($\pm 1-2\%$). The absorbance due to ethylene is shown on fig. 22

With our interference compensation techniques we have obtained NO analysis results which compare very well with dry methods, even with the water vapour concentration varying in the range of 5-30%. A number of parallel measurements between FTIR and chemiluminescence instruments have been made and we have observed very good agreement within the limits for accuracy.

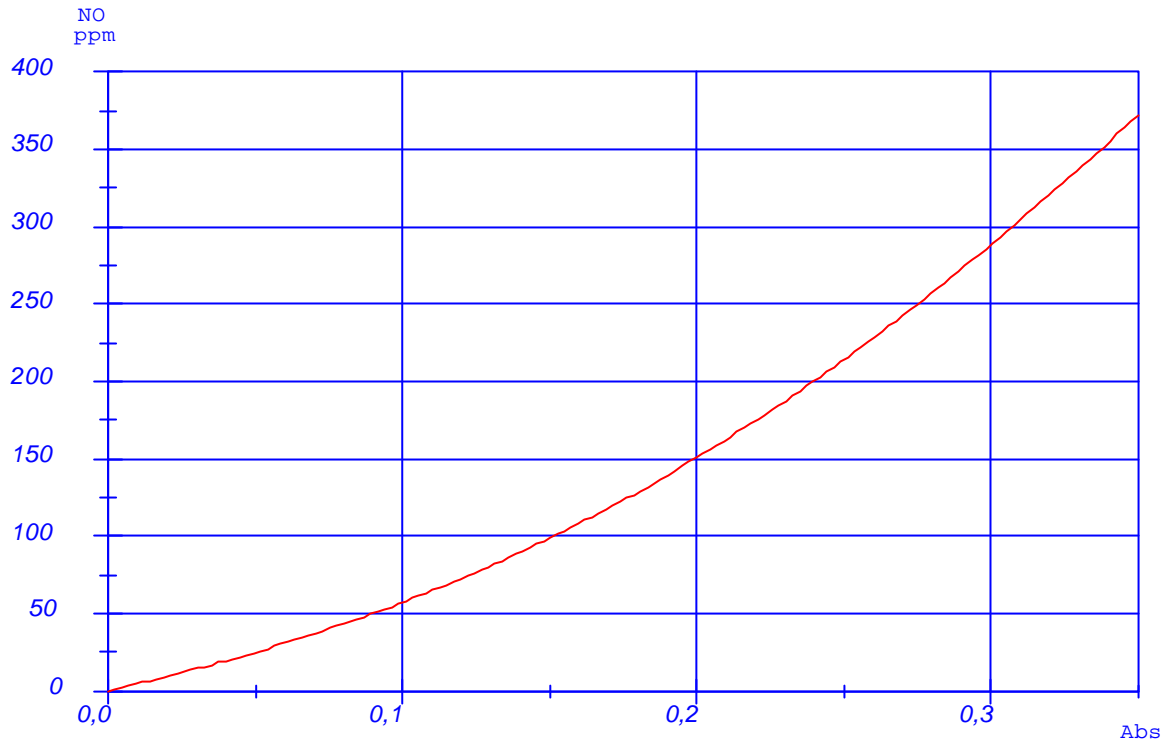


Fig. 16 Concentration of nitric oxide vs absorbance at 1902.8 cm^{-1} .

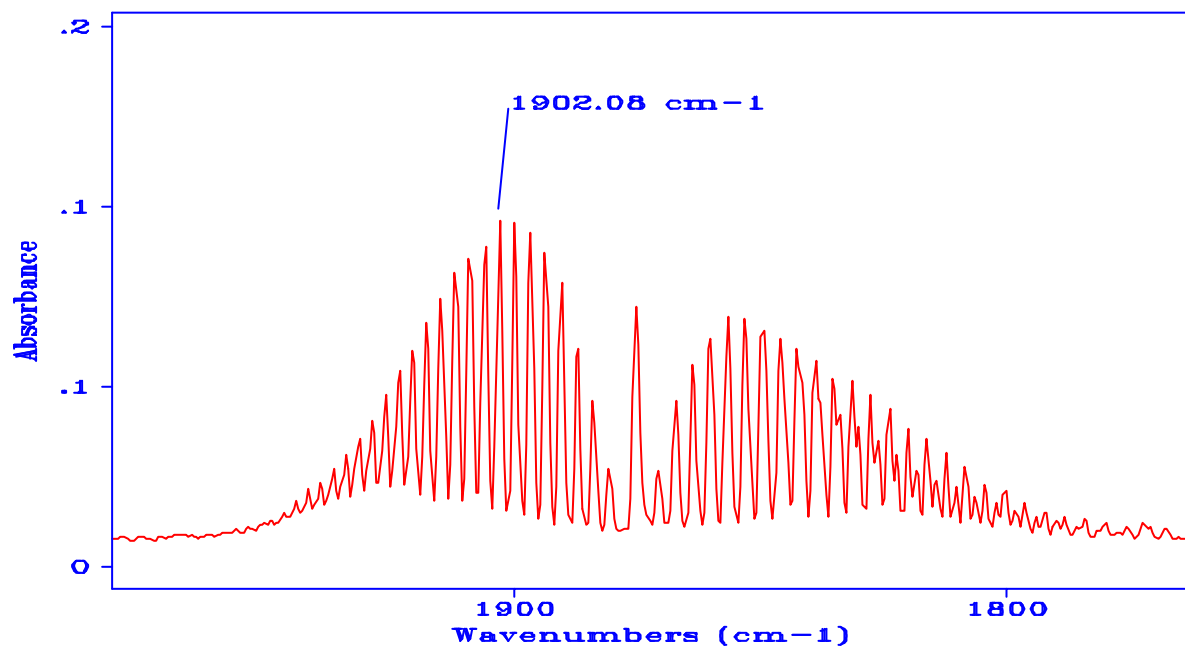


Fig. 17. Calibration spectrum of nitric oxide.

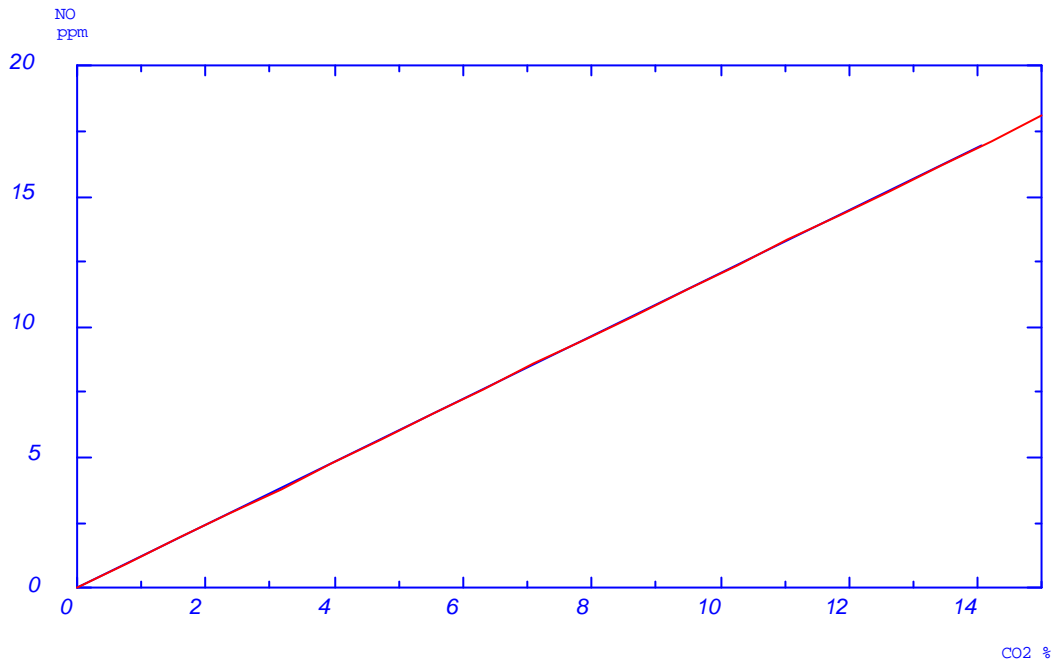


Fig. 18 Interference of CO₂ on NO vs CO₂ content.

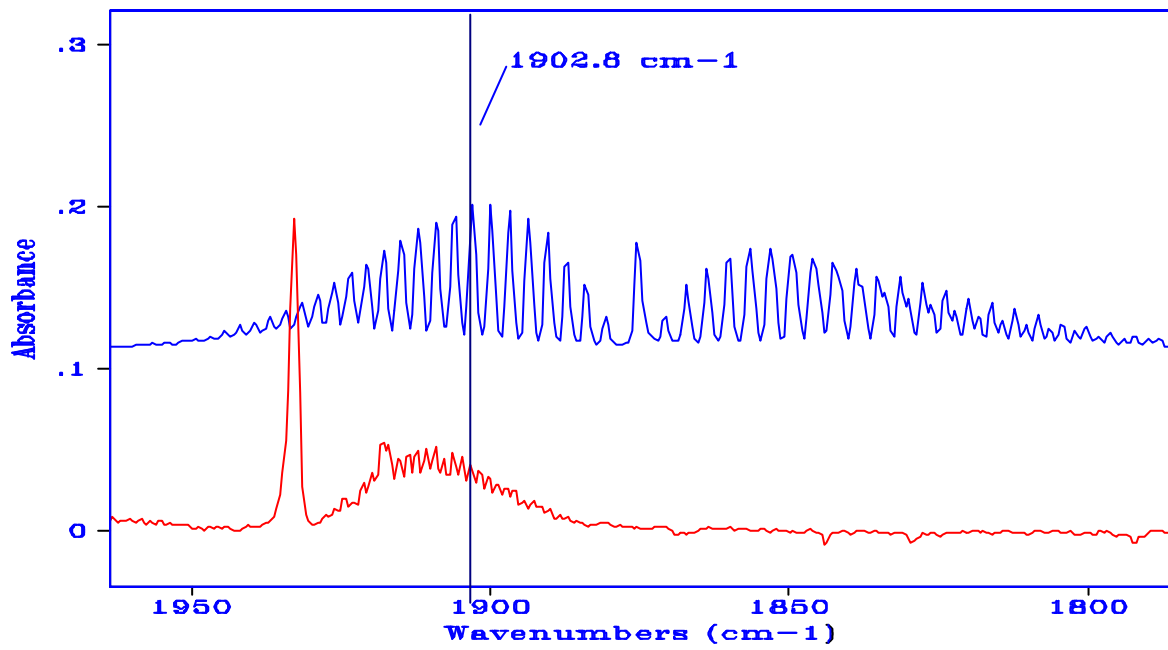


Fig. 19 Calibration spectra of NO (upper) and CO₂ (lower).

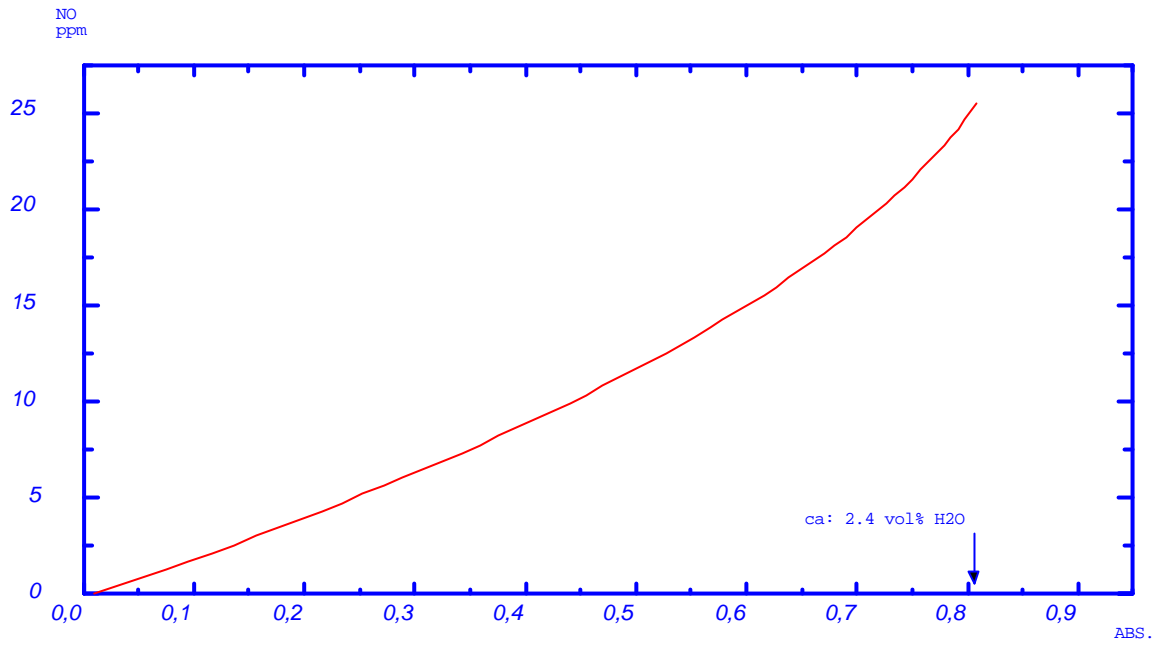


Fig. 20. The influence of water on NO (@1902.08) vs absorbance of water@1991.5 cm^{-1} .

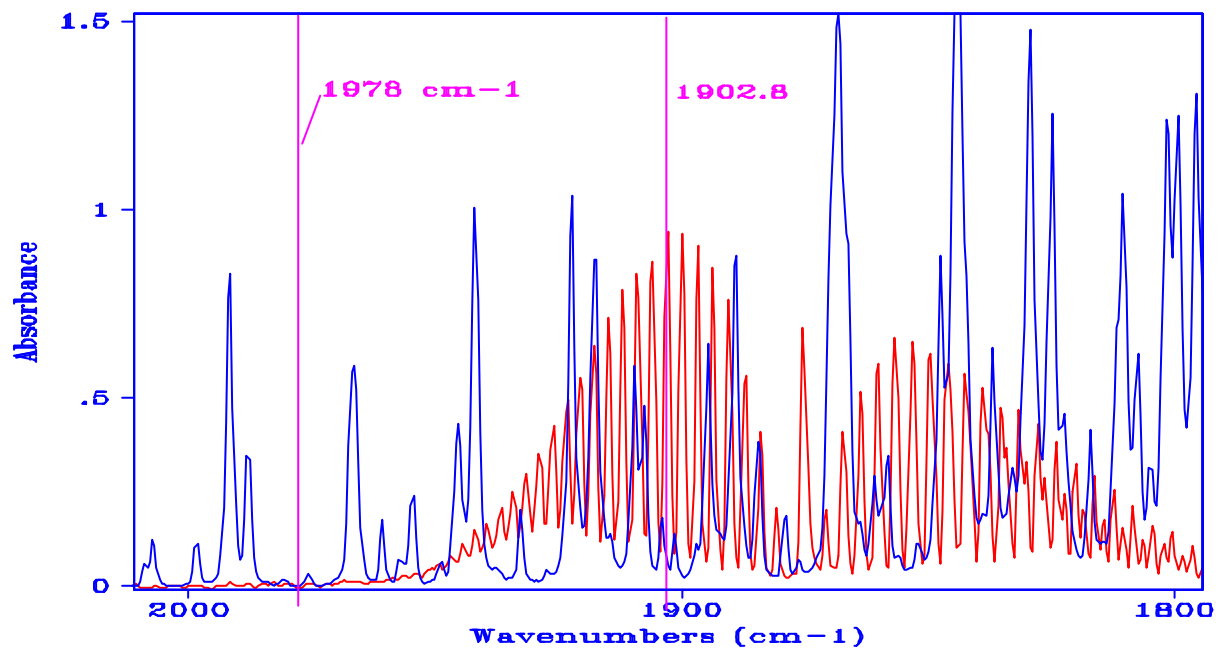


Fig. 21 Spectra of NO and water.

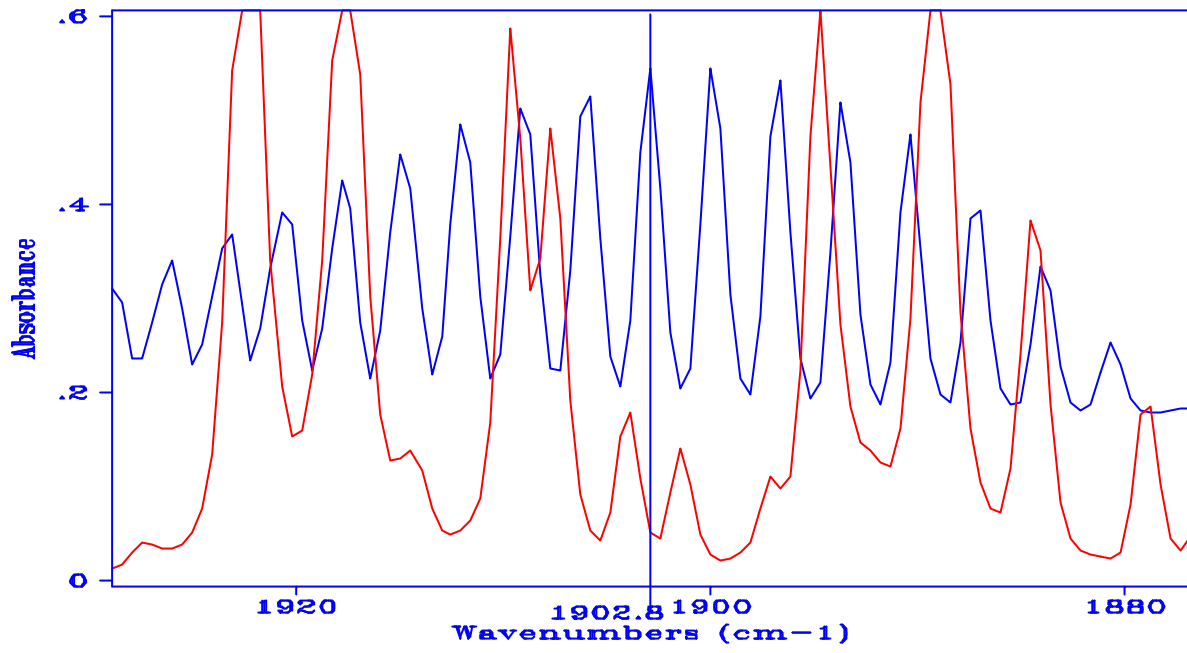


Fig. 21a. Enlargement of Fig. 21.

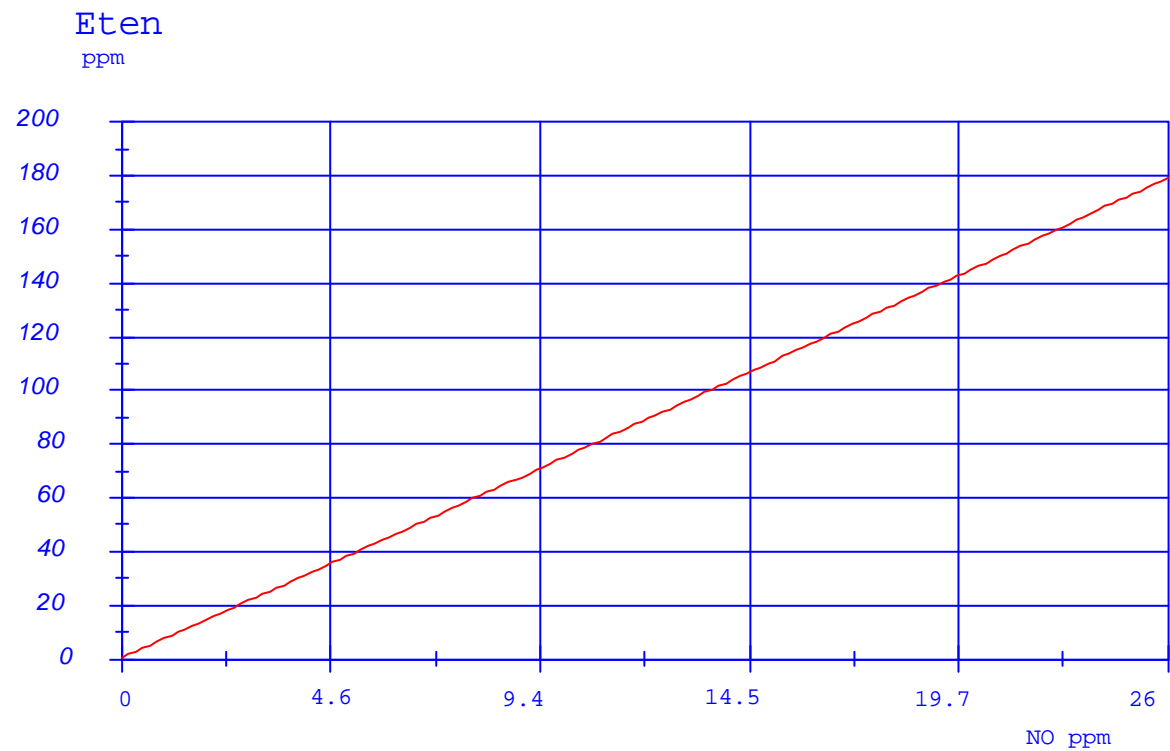


Fig. 22. The influence of ethylene on NO at varying contents of ethylene.

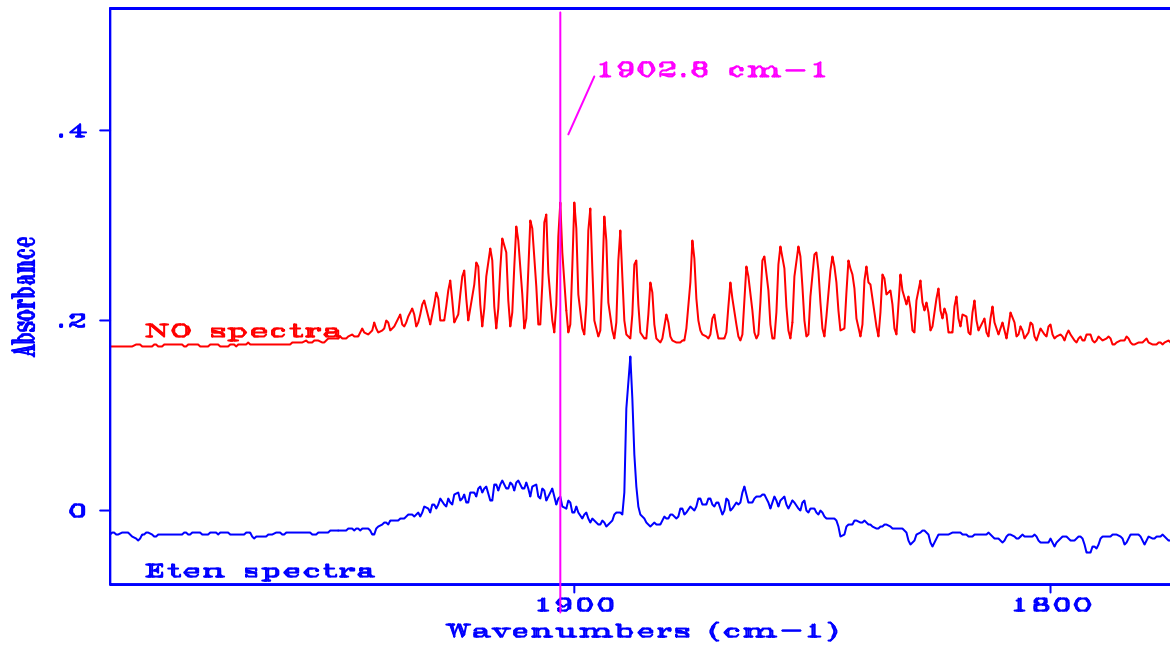


Fig 23. Calibration spectra of ethylene and nitric oxide

5.4 Nitrogen dioxide

Nitrogen dioxide has a relatively high absorption coefficient and can be measured with good accuracy in dried gas samples. The accuracy in wet gas samples is however not as good since the concentration of NO_2 is usually low in flue gases (typically 5% of the level of NO) It is therefore recommended to do the NO_2 analysis in dry sample There is a very linear relationship between absorbance and concentration as outlined in fig. 24 which contributes to a good quantification. Fig. 25 shows the absorbance spectrum of NO_2 .

Fig. 27 shows spectra of water vapour and nitrogen dioxide. One can see that there are possibilities to select a wavenumber for quantitation with relatively good contrast between NO_2 and H_2O absorption

Fig. 26 shows the interference from water vapour at the quantitation wavenumber (1598.1 cm^{-1}) vs the water vapour absorbance at 1991.5 cm^{-1} . Fig. 28 shows a flue gas spectrum with 4 ppm NO_2 . A spectrum of NO_2 is shown in the same diagram to visualise what nitrogen dioxide in flue gas looks like. Studies of a great number of combustion spectra have revealed that water vapour is the only interferent in the determination of NO_2

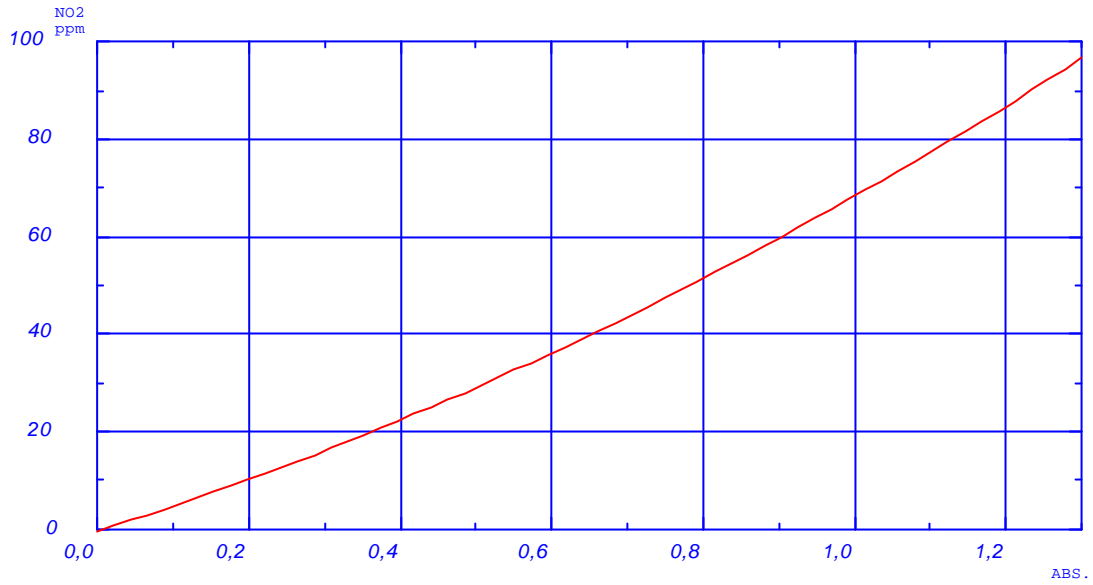


Fig. 24. The concentration of nitrogen dioxide vs. absorbance at 1598.1 cm^{-1} .

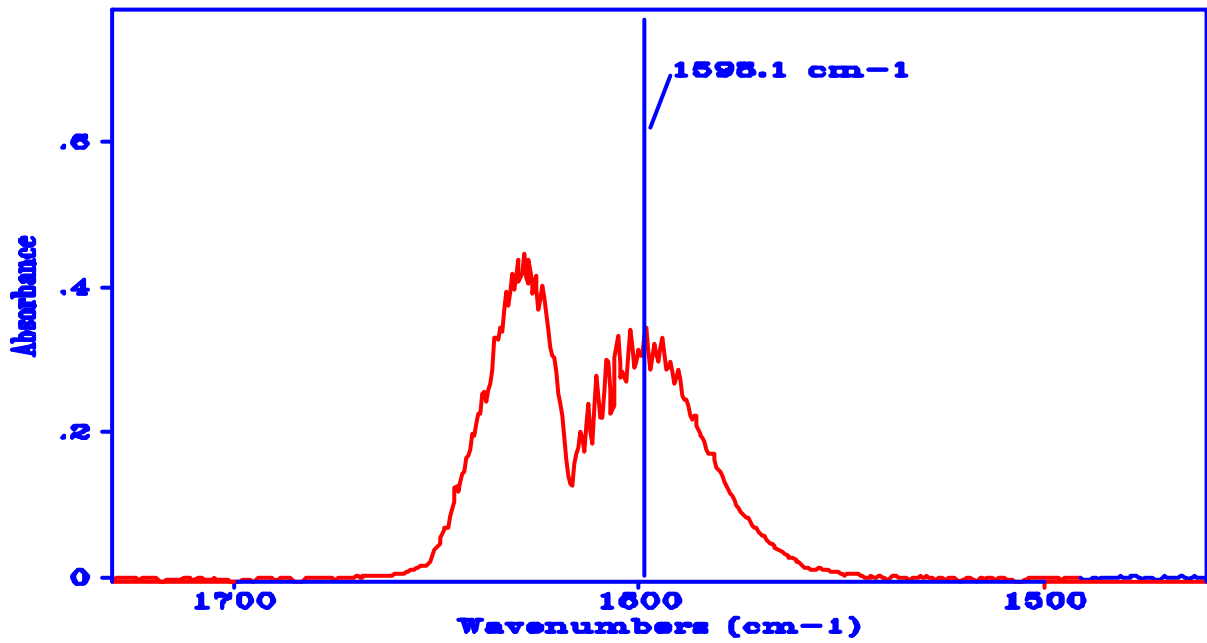


Fig. 25 Calibration spectrum of nitrogen dioxide

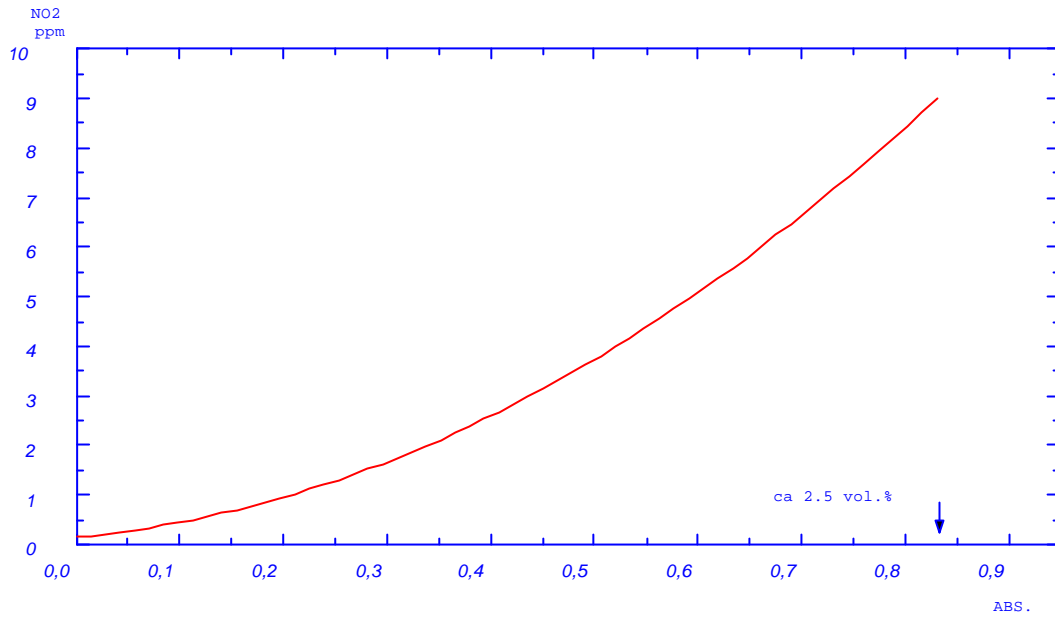


Fig. 26. The interference of water on NO₂ (@1598.1) vs absorbance of water (@1591.5).

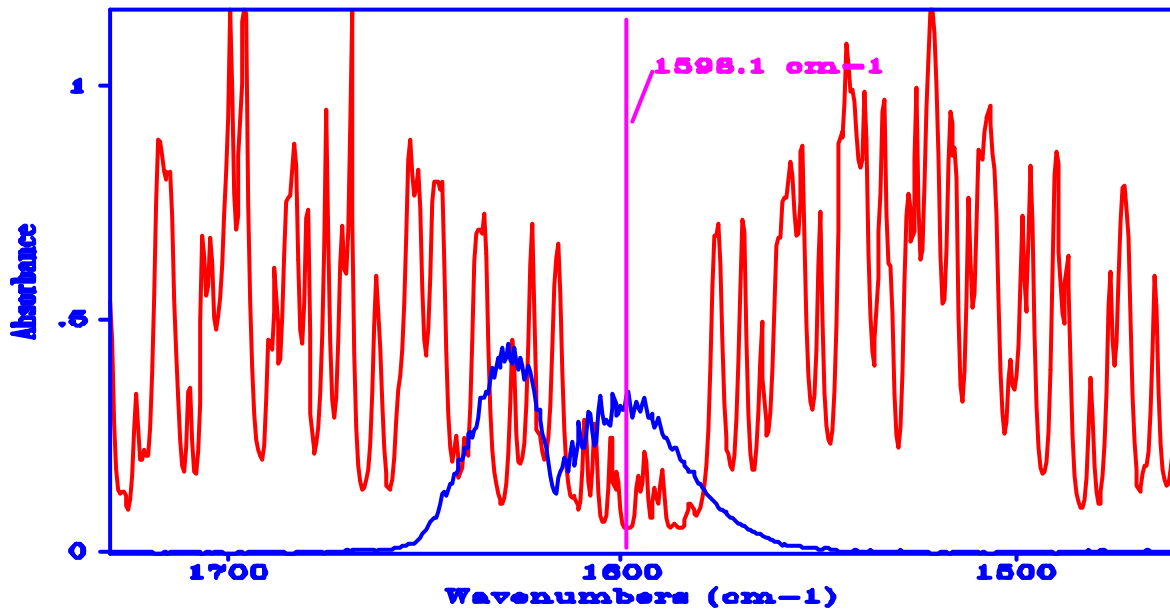


Fig. 27. Calibration spectra for NO₂ and water.

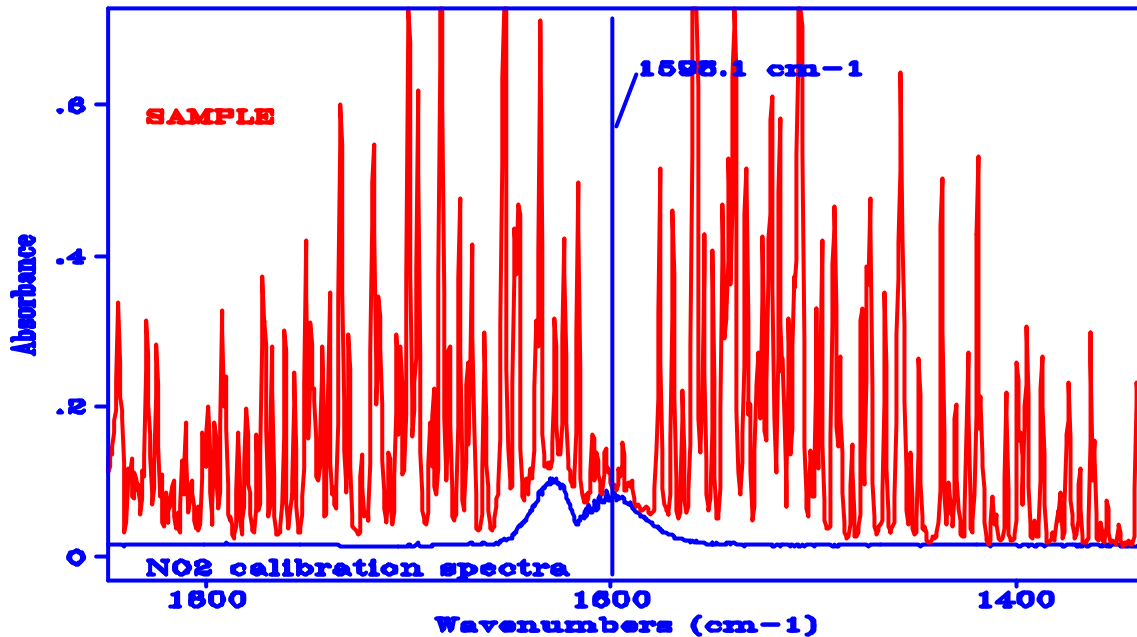


Fig. 28. Flue gas spectrum with 4 ppm NO_2 and a calibration spectrum of NO_2 (lower).

5.5 Nitrous oxide

Nitrous oxide has absorption bands in two ranges in the infrared, $1350\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ and $2270\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$. In the range around 1300 cm^{-1} the absorbance is adequate for an accurate determination. Problems however occur if methane is present in the flue gas. This is illustrated in fig. 35 where a flue gas spectrum and a calibration spectrum of nitrous oxide are shown. The N_2O concentration in the flue gas is 15 ppm. The methane interferes with the nitrous oxide over its entire range around 1300 cm^{-1} .

Even large energy production units have instances of methane emission in spite of very efficient combustion. One should therefore be very careful in predicting the results from NDIR and low resolution IR-photometric instruments which use the range around 1300 cm^{-1} for N_2O determination. Other interfering gases are water vapour, sulphur dioxide and acetic acid.

The acetic acid interferes heavily with nitrous oxide at 1300 cm^{-1} and may be present in the sample gas even after a water condensing gas cooler. The risk for interference is however small in units with efficient combustion. When it comes to sulphur dioxide and water vapour the interference problems are relatively small.

For the accurate determination of nitrous oxide one shall use FTIR in the 2200 cm^{-1} region in spite of strong interferences from carbon oxide and carbon dioxide. These two compounds can be determined with good accuracy and therefore their interferences can be very well compensated. Fig 30 shows a calibration spectrum in the 2200 cm^{-1} range.

2204 cm^{-1} has been chosen in order to minimise the disturbances from water vapour, carbon oxide and carbon dioxide. Fig 29 shows the concentration of N_2O as function of absorbance at the chosen wavenumber. The choice of wavenumber is illustrated in figs. 32 and 34. Fig. 32 shows spectra of carbon dioxide and nitrous oxide. The interference from carbon dioxide is a linear function as depicted in fig. 31. The interference from carbon oxide is however non-linear and the correction is therefore a polynomial expression. (see fig. 33).

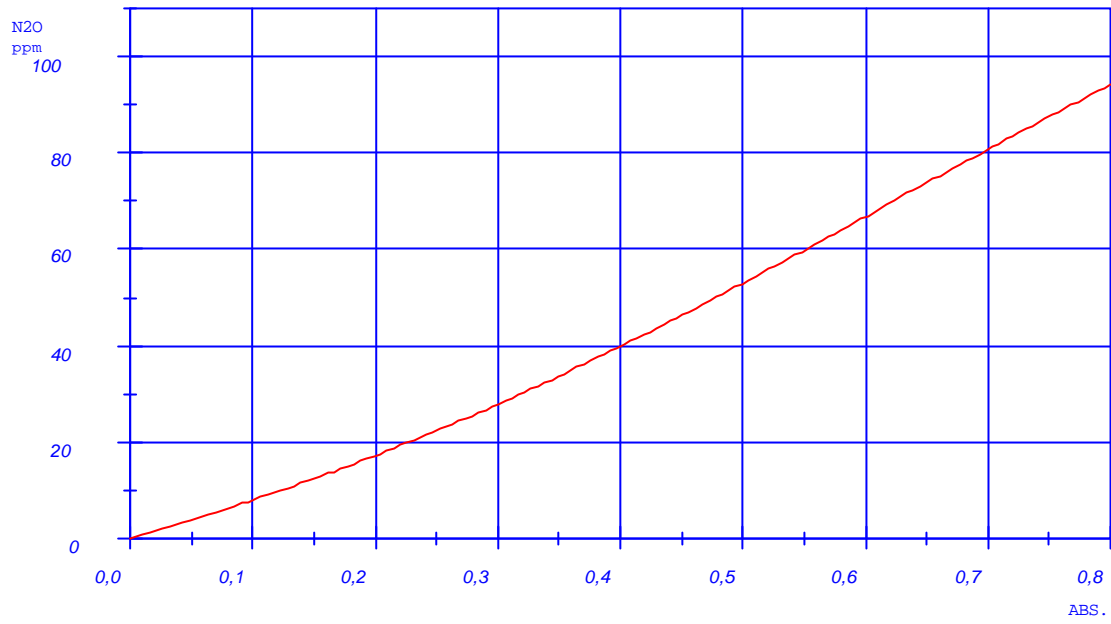


Fig. 29. Concentration of nitrous oxide vs absorbance at 2204 cm⁻¹

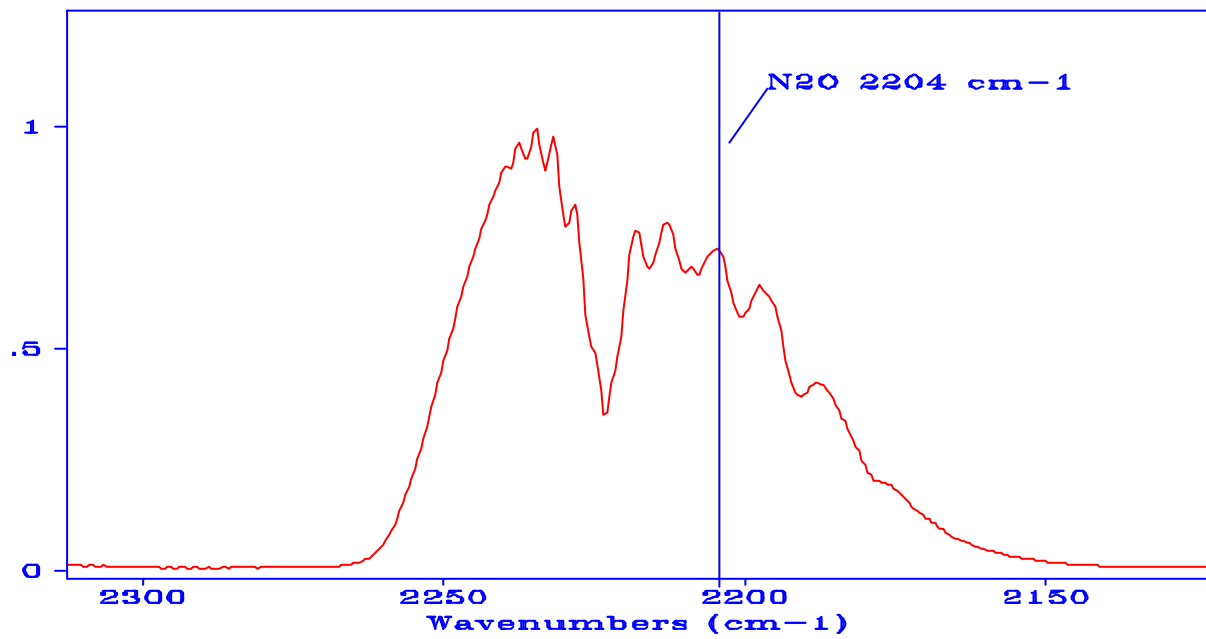


Fig. 30. Calibration spectrum of nitrous oxide with quantitation wavenumber indicated

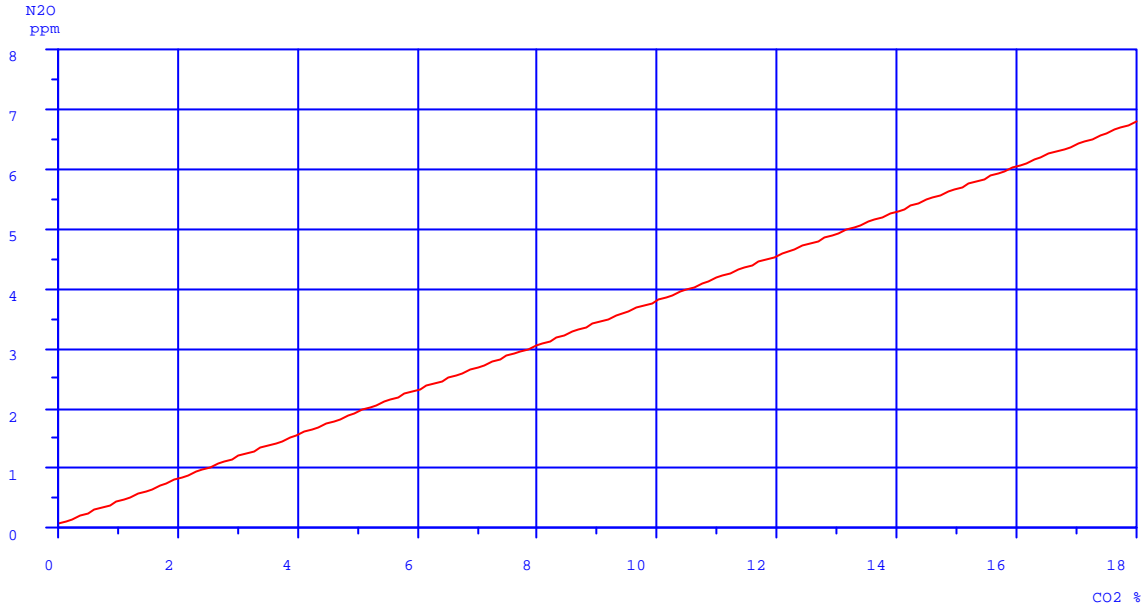


Fig. 31. Interference of carbon dioxide on nitrous oxide vs carbon dioxide content.

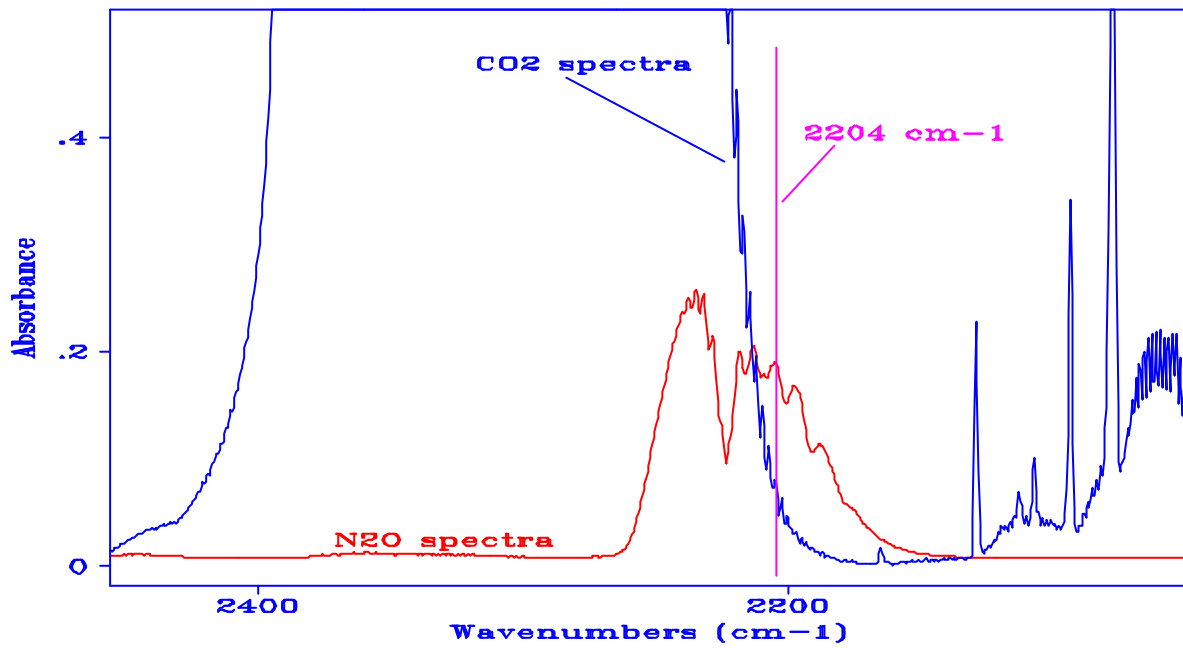


Fig. 32. Calibration spectra of CO₂ and N₂O. The quantitation wavenumber is indicated.

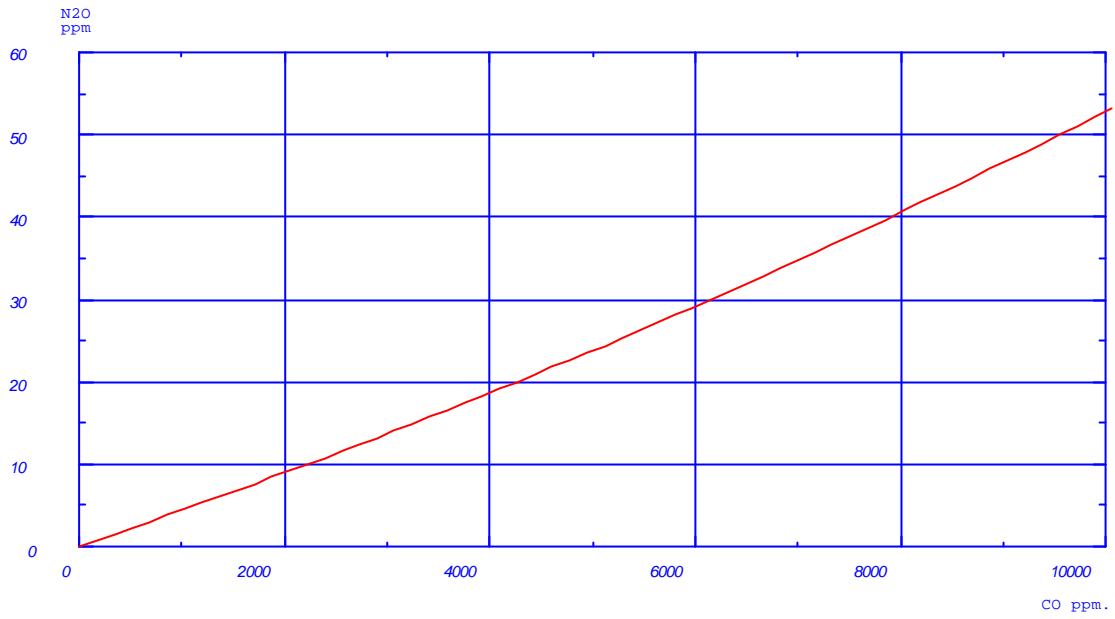


Fig. 33. The interference of carbon monoxide on nitrous oxide vs content of carbon monoxide.

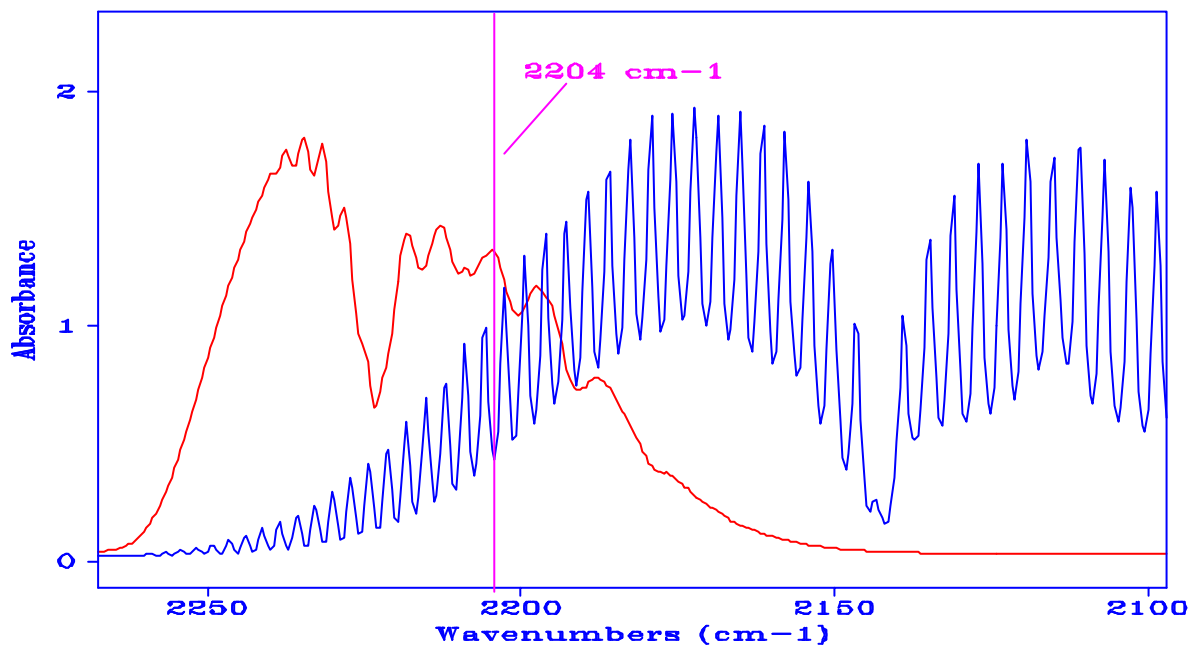


Fig. 34. Calibration spectra of nitrous oxide and carbon monoxide.

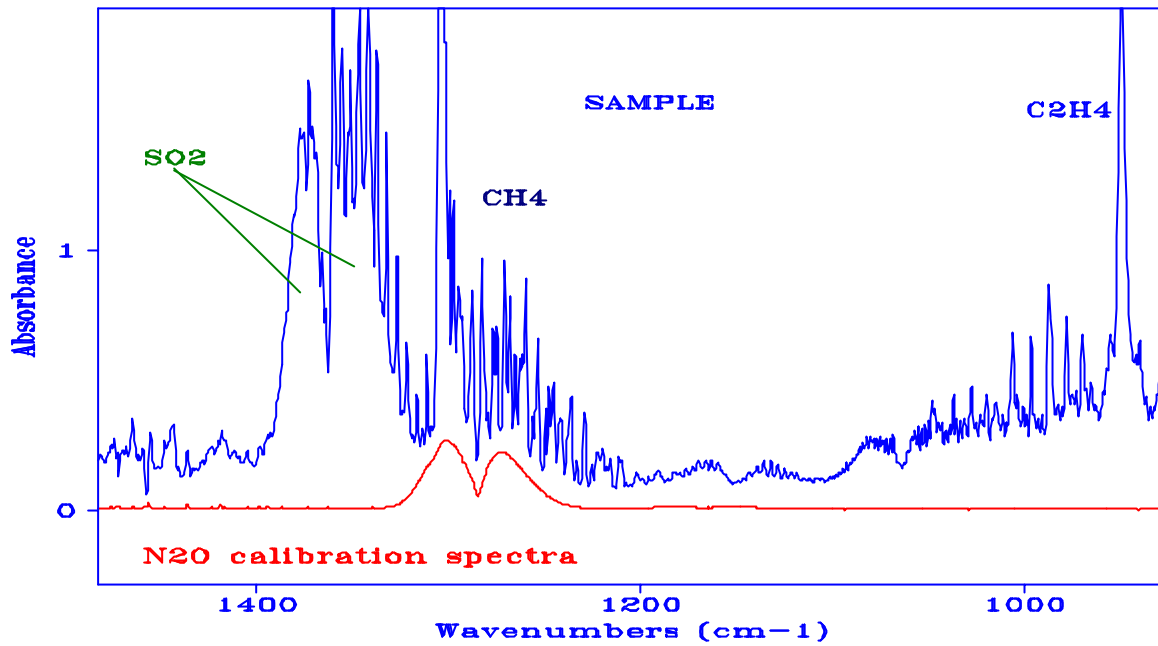


Fig. 35. Flue gas spectrum (upper) and calibration spectrum of nitrous oxide

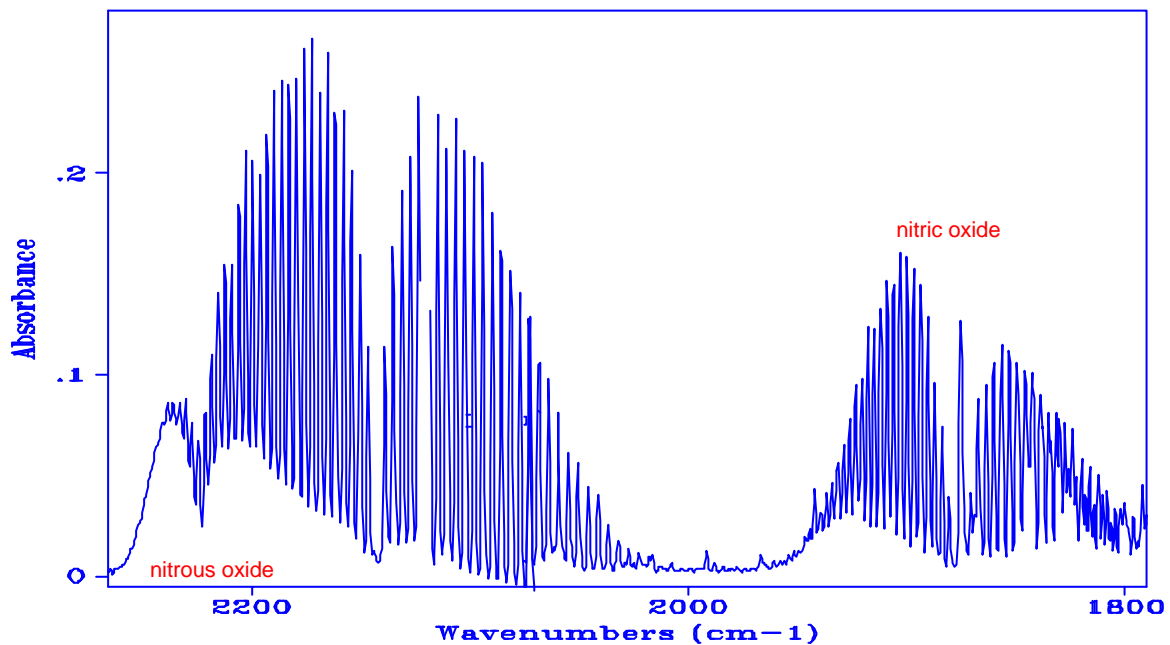


Fig. 36 Flue gas spectrum with a nitrous oxide content of 15 ppm

5.6 Sulphur dioxide

Sulphur dioxide has been measured in dry and wet gases with good result. The detection limit is around 1 ppm. Max absorption is in the range $1400\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ and there are wavenumber positions with very little disturbance from other compounds except water vapour. 1376.3 cm^{-1} has been chosen for the quantitation (see Fig 38). The concentration vs absorbance graph is depicted in fig 37.

Methane is a strong interferent over the entire range and can be a major source of measurement error with conventional IR instruments for SO₂ analysis. This problem is particularly evident in connection with coal burning with high levels of carbon dioxide. Fig.41 illustrates this with spectra of methane and sulphur dioxide. The chosen wavenumber for quantitation in FTIR (1376.3 cm^{-1}) however lies outside of the

methane absorption which thus does not interfere with the measurement of SO_2 . From fig. 40 it is also evident that the quantitation wavenumber is selected for minimum interference from water vapour. The water interference is depicted in fig. 39. Under certain circumstances acetic acid may be present in wet gas samples. This may cause interferences which cannot be neglected.

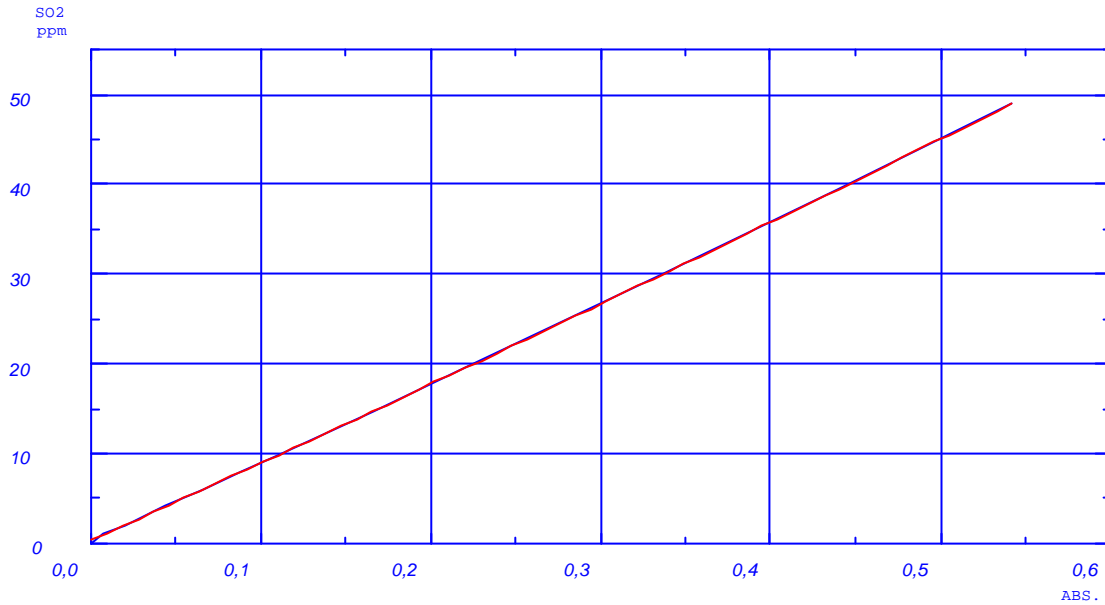


Fig. 37 Concentration of sulphur dioxide vs absorbance at 1376.3 cm^{-1} .

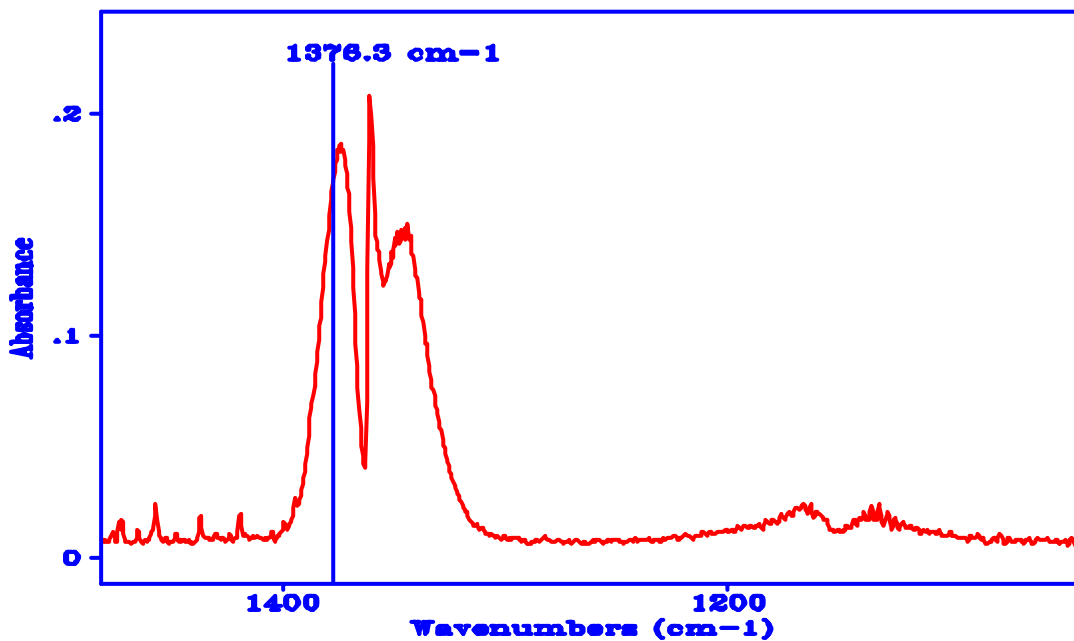


Fig. 38 Calibration spectrum of sulphur dioxide.

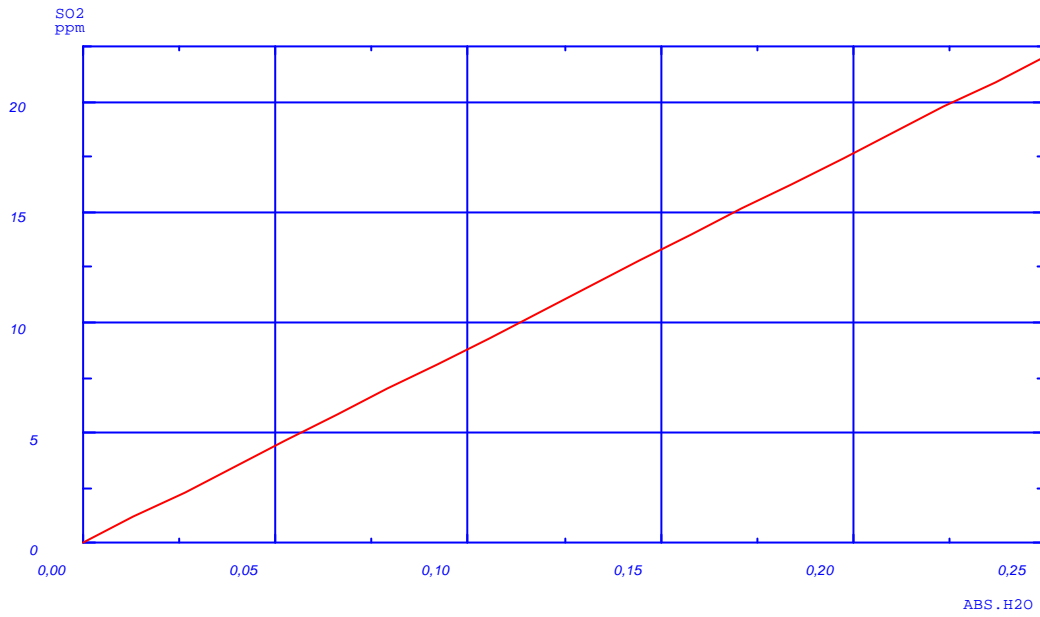


Fig. 39 Interference of water on sulphur dioxide vs water absorbance at 1376.3 cm^{-1} .

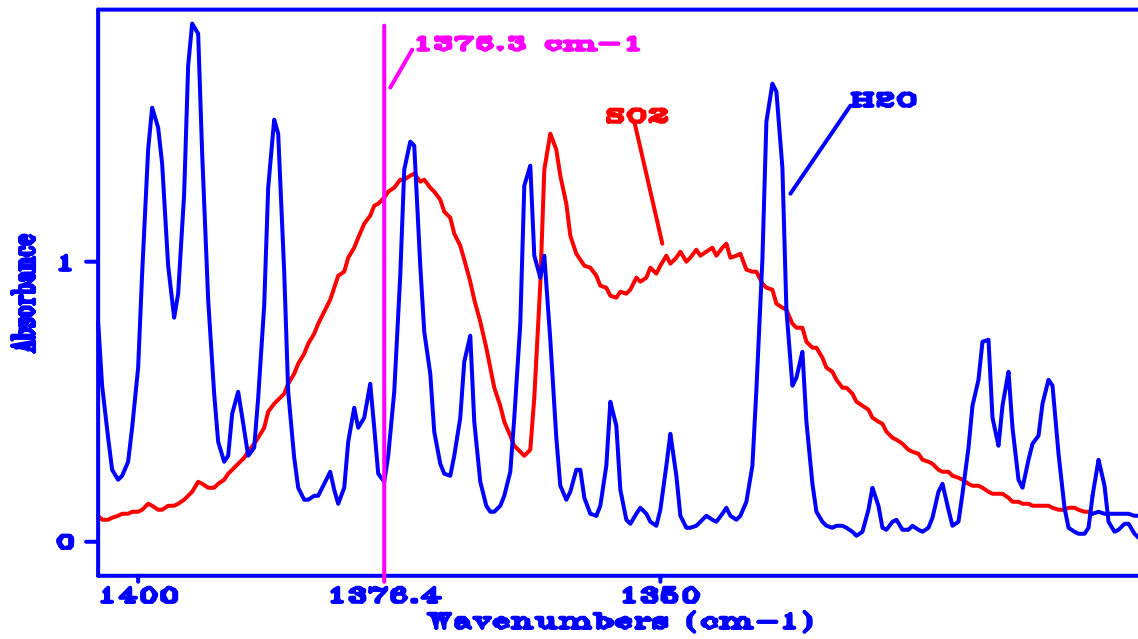


Fig. 40 Calibration spectra of sulphur dioxide and water vapour

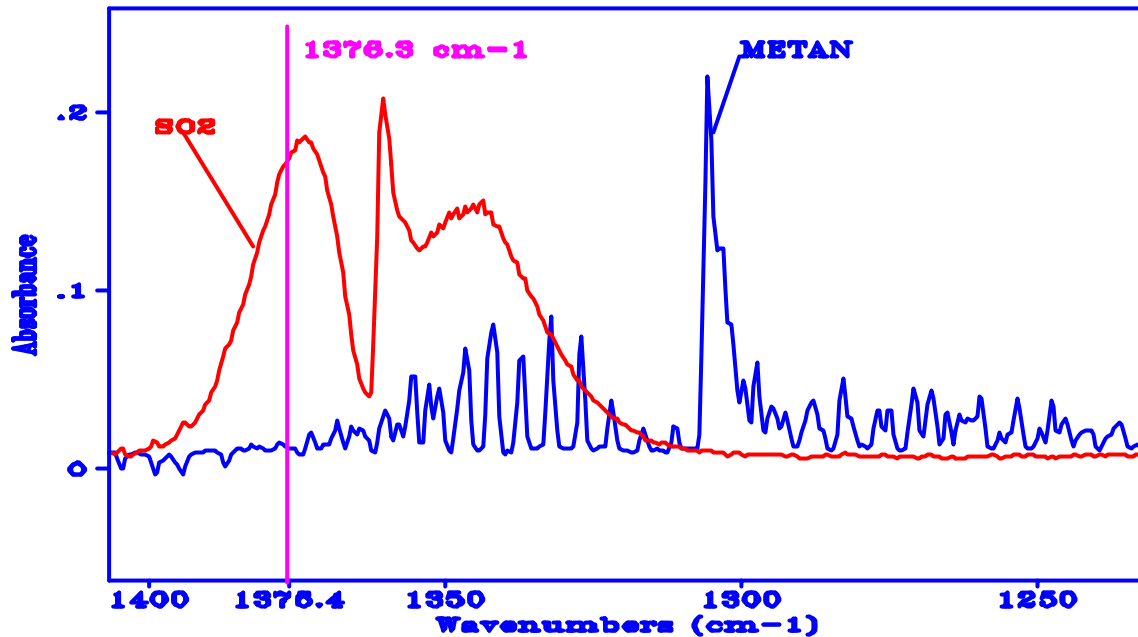


Fig. 41 Calibration spectra of methane and sulphur dioxide

5.7 Ammonia

Ammonia, like other light molecules, has a number well separated absorption bands and a relatively high absorption coefficient. The strongest absorption band is located at 966.56 cm^{-1} and the interference from water is small which simplifies quantification and traceability.

Fig 43 shows a calibration spectrum for ammonia. At the selected quantitation wavenumber only carbon dioxide contributes to interference. Fig. 42 shows the calibration curve which is non-linear like the calibration curves of other light molecules.

The base wavenumber (975.72 cm^{-1}) has been selected as close as possible to the quantitation wavenumber. The disturbance from ethylene is equal at both wavenumbers which cancels ethylene interference. (see Fig 47).

Carbon dioxide has a relatively great effect on the determination of ammonia and it is therefore necessary to compensate for this effect (see fig. 44). Fig. 45 shows the disturbing effect of carbon dioxide. Ethylene and methanol may contribute to the overall interference in cases of understoichiometric combustion. Fig.48 shows a flue gas spectrum with ethylene and methanol present.

Fig. 46 shows a flue gas spectrum from measurement of ammonia slip at a DE-NO_x installation. The ammonia concentration is 3.5 ppm and the accuracy is calculated to be $\pm 6\%$ and the detection limit to be 0.3 ppm.

It is thus possible to measure the low concentrations expected from DE-NO_x units. with good accuracy. The measurements have to be carried out very carefully ensuring that the sample under observation in the FTIR beam is really representative. Measuring low concentrations of ammonia is difficult and requires quite some experience.

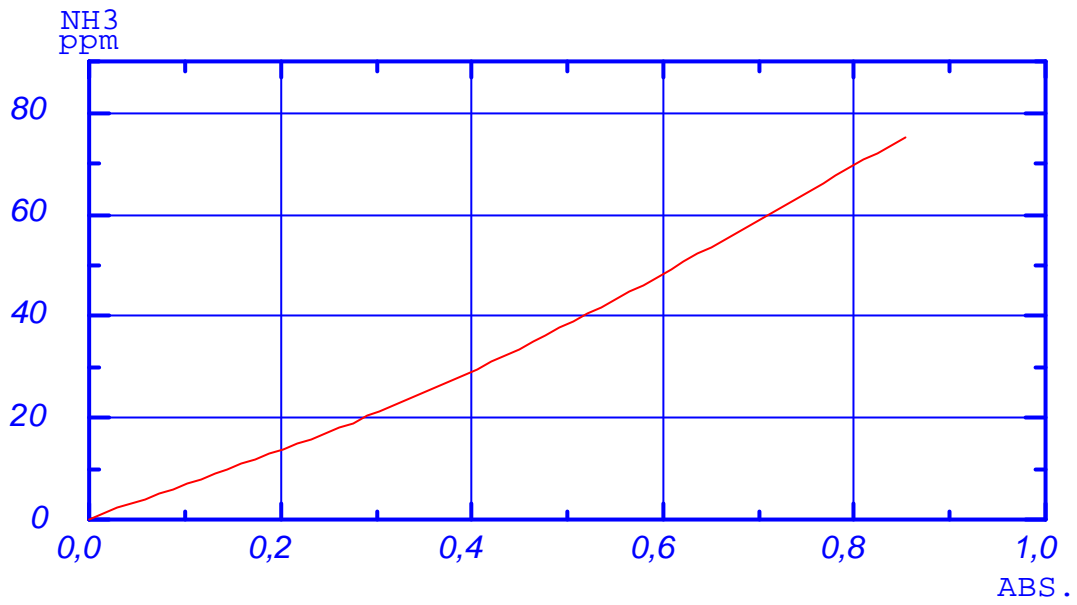


Fig. 42 Concentration of ammonia vs absorbance at 966.56 cm^{-1} .

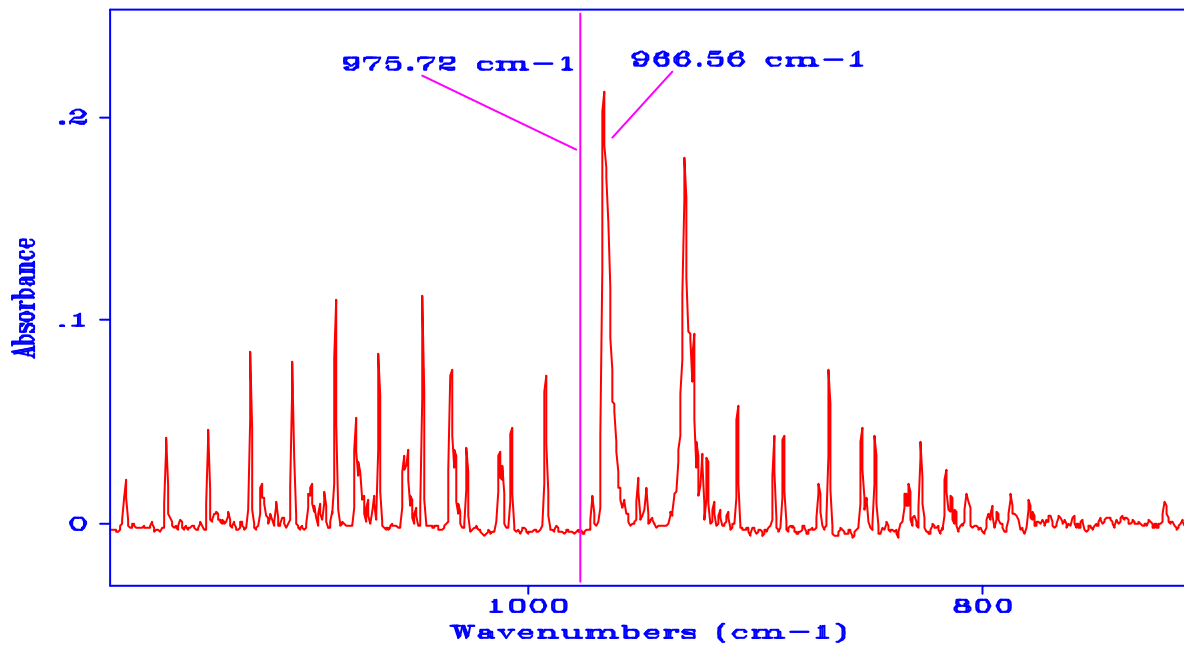


Fig. 43 Calibration spectrum of ammonia.

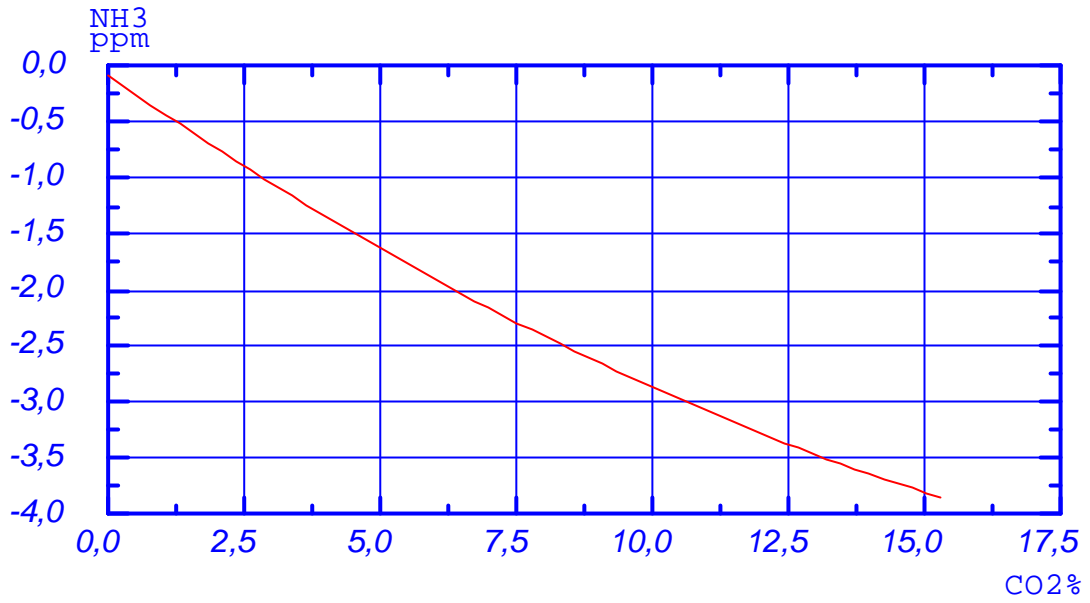


Fig. 44 Interference on ammonia vs carbon dioxide. The interference is negative

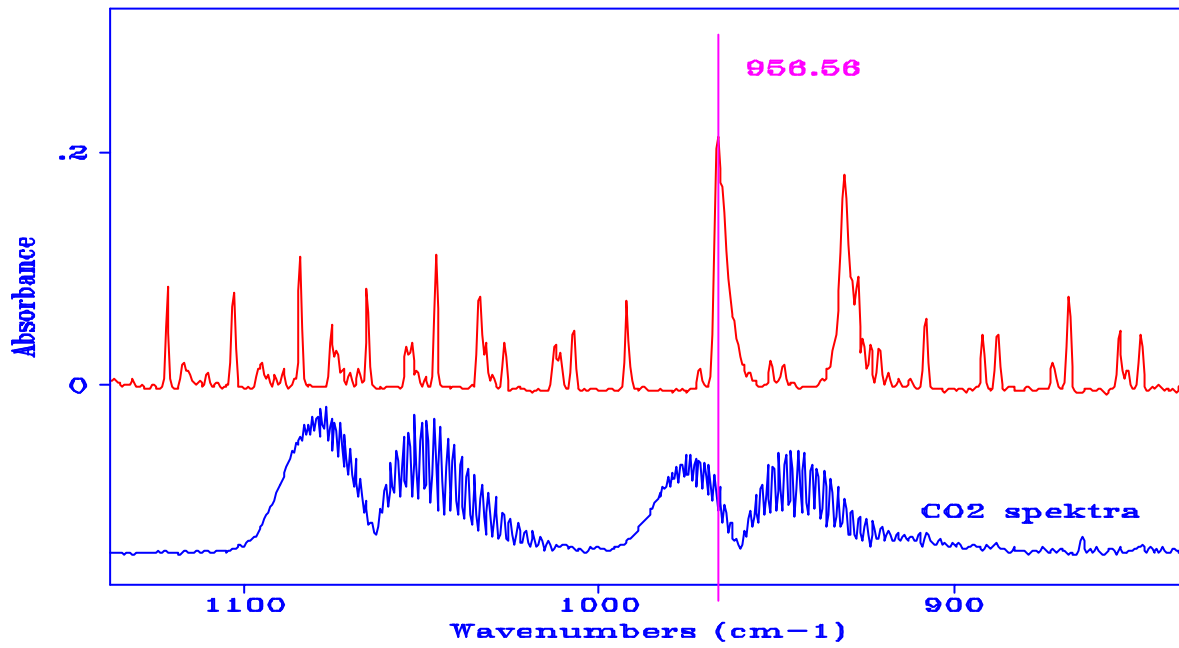


Fig. 45 Calibration spectra of CO₂ and NH₃.

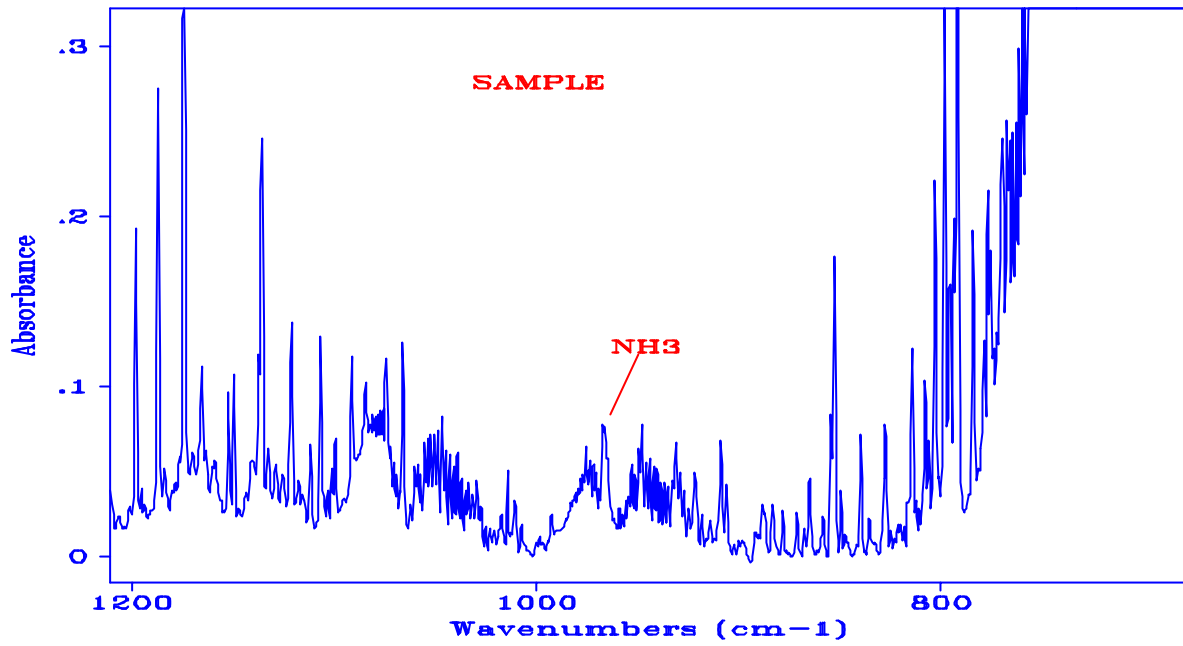


Fig. 46 Wet flue gas spectrum. Ammonia content is 3.5 ppm

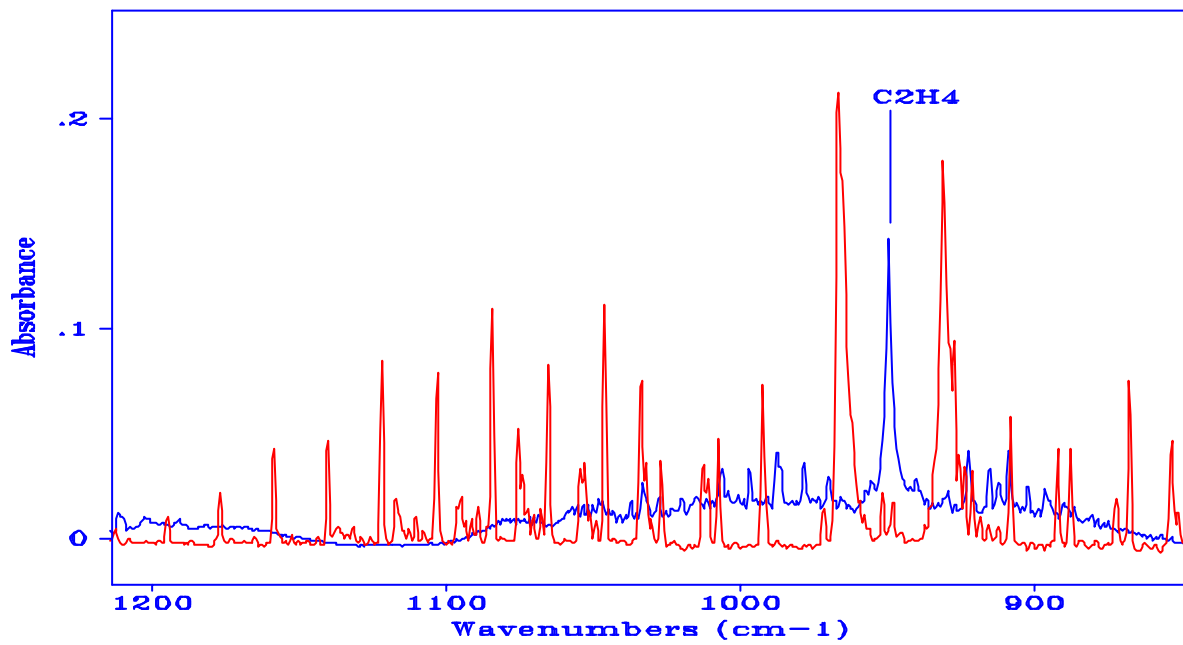


Fig. 47 Spectra of ethylene and ammonia. Absorption of ethylene at the quantitation and base wavenumbers are equal and do not effect the quantitation

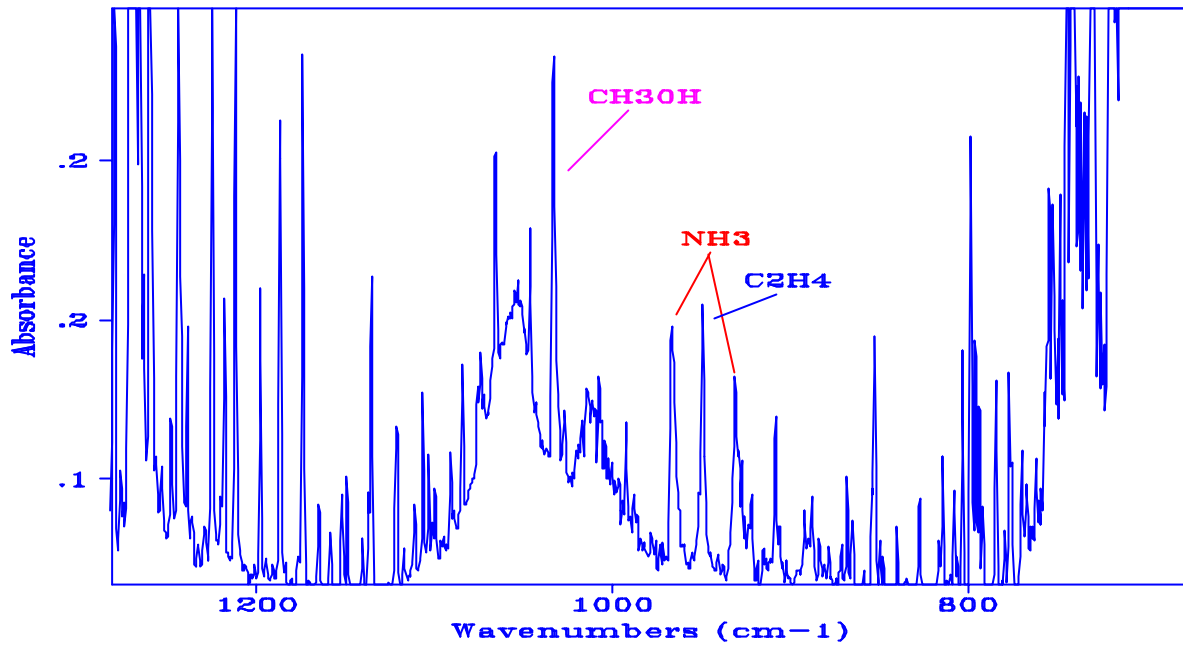


Fig. 48 Spectrum of flue gas with ethylene, ammonia, and methanol

5.8 Methane

Methane can be quantified in two ranges: $1350\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ and $3200\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ respectively. In the range $1350\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ the possibilities are good if the flue gas contains burned-out components. If the combustion is poor there is a certain degree of uncertainty of the results. Compounds which contribute to the uncertainty are water vapour, sulphur dioxide, acetic acid, nitrous oxide, acetylene, and others. It is possible to take care of the expected interferences with a substantial calibration effort. It is however a better solution to use the range $3200\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$.

3019.4 cm^{-1} and 3016.5 cm^{-1} have been selected for quantitation and base wavenumbers respectively (see figs. 52 and 53).

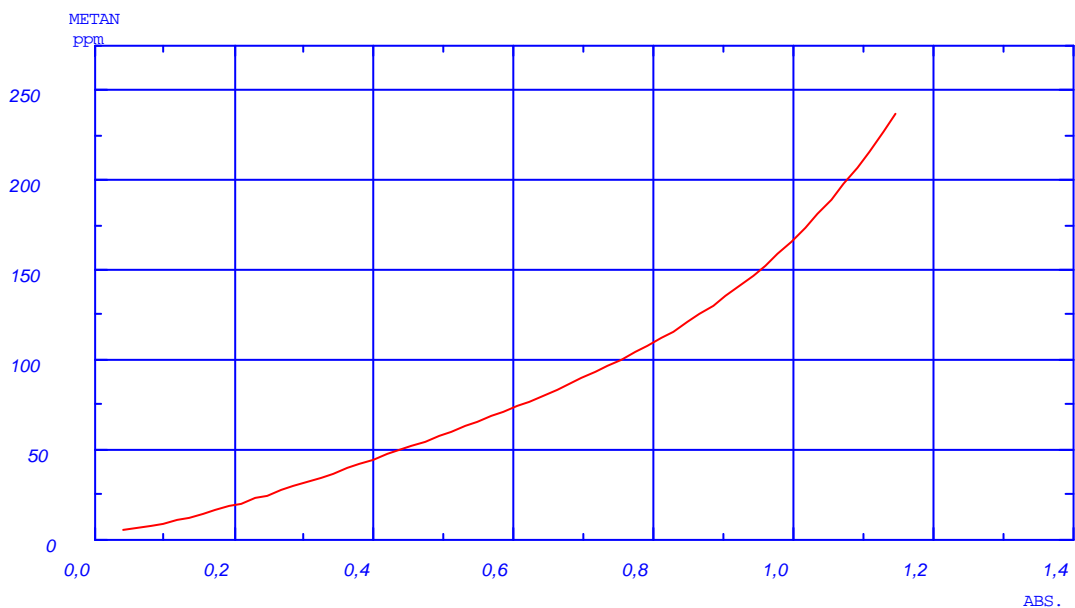


Fig. 49 Concentration of methane vs absorbance at 3016.5 cm^{-1} .

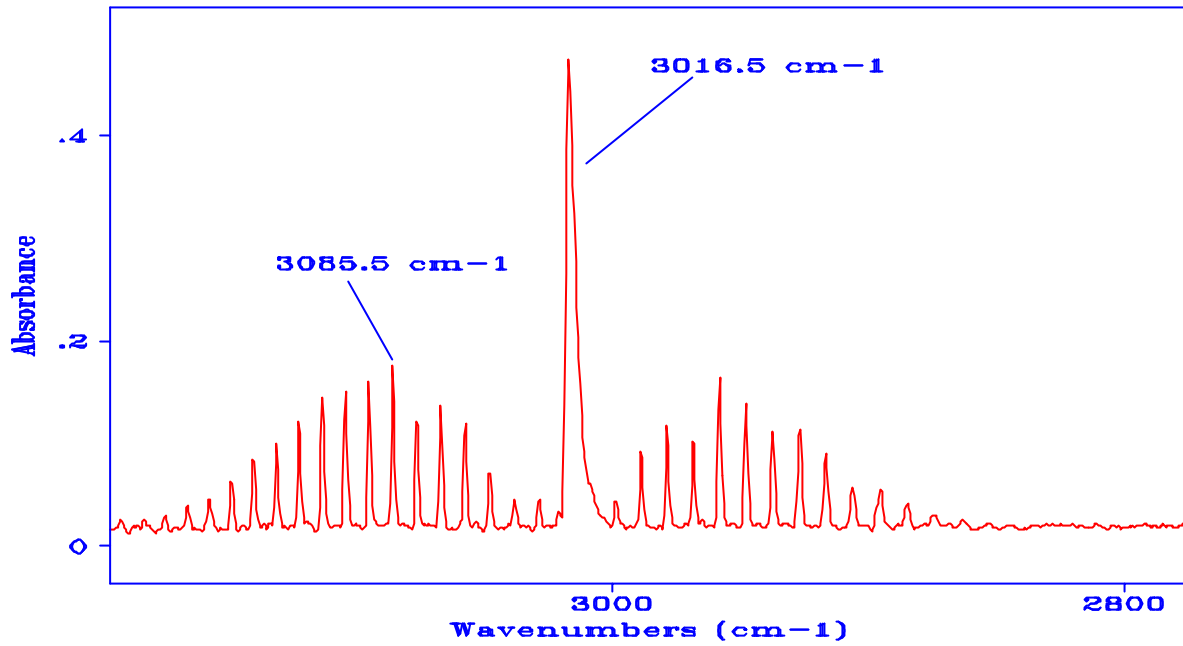


Fig. 50 Calibration spectrum of methane with quantitation wavenumbers

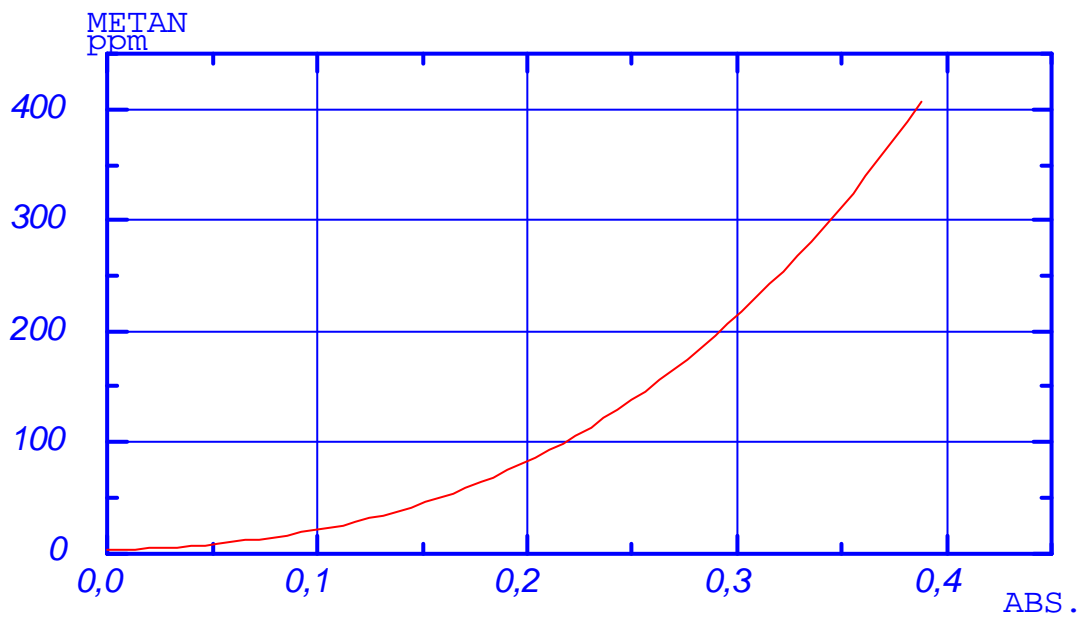


Fig. 51 Concentration of methane vs absorbance at 3085.5 cm^{-1} .

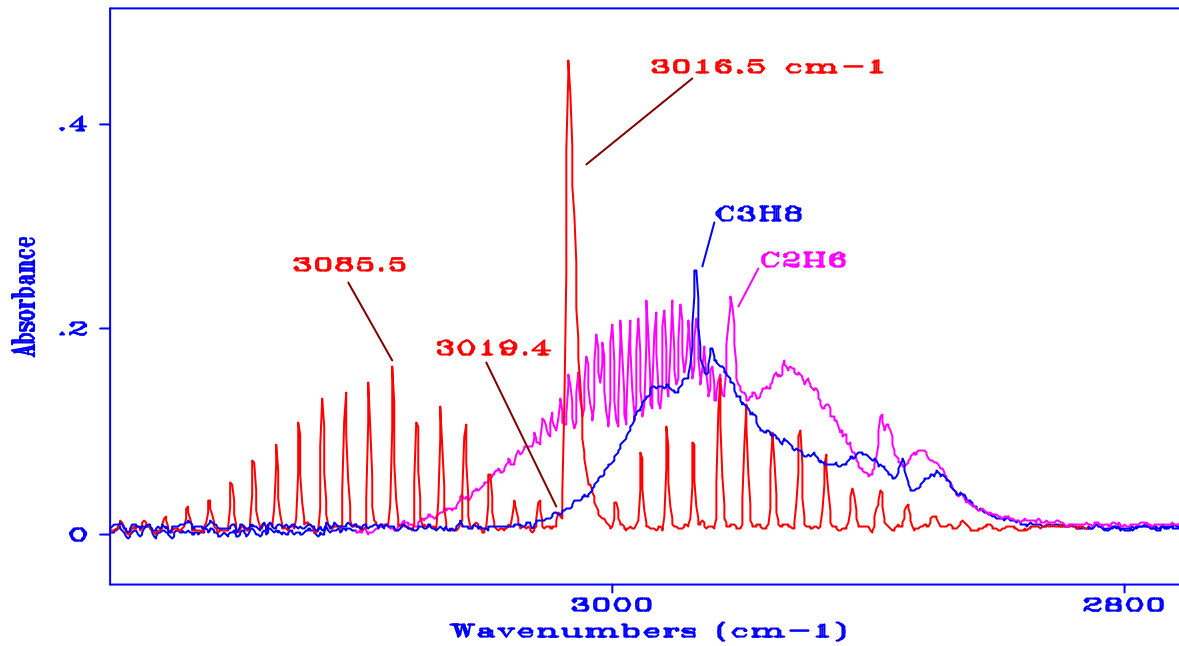


Fig. 52 Calibration spectra of methane, ethylene and propane.

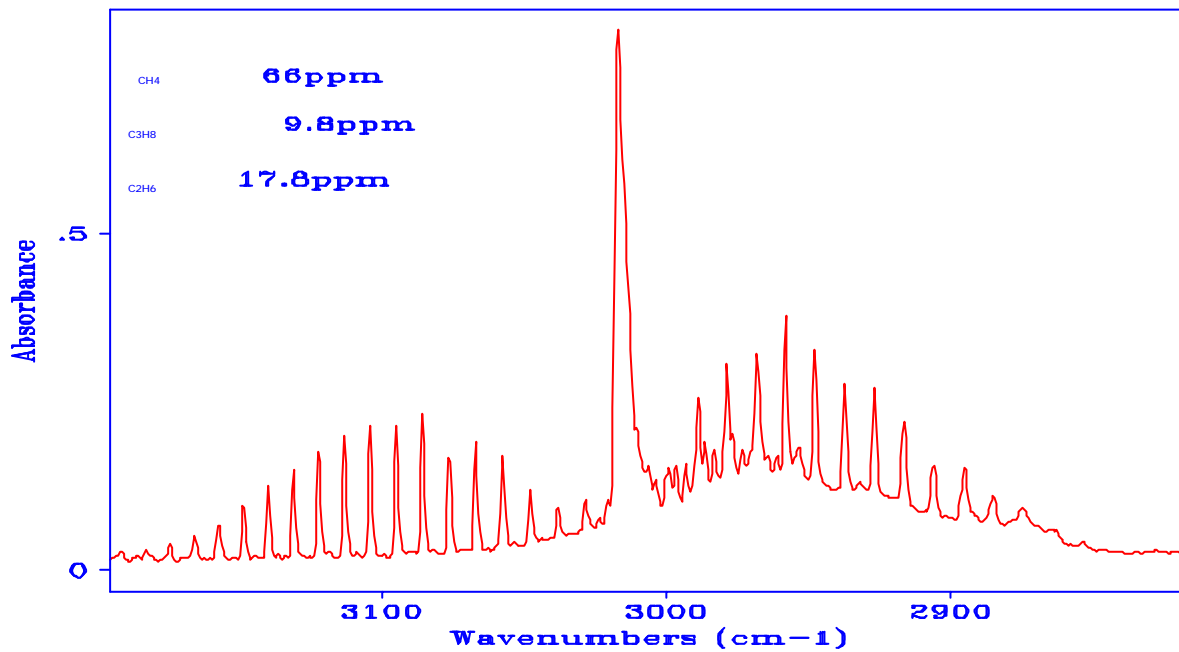


Fig. 53 Spectrum of a gas mixture with methane, propane and ethylene

5.9 Acetylen

Acetylene belongs to the group of light hydrocarbons with well separated absorption bands and high absorption coefficient. It can be identified and quantitated down to 0.1 ppm. The most sensitive absorption band is located at 729.35 cm^{-1} (see Fig 55). Fig. 54 shows the calibration curve for concentrations up to 10 ppm.

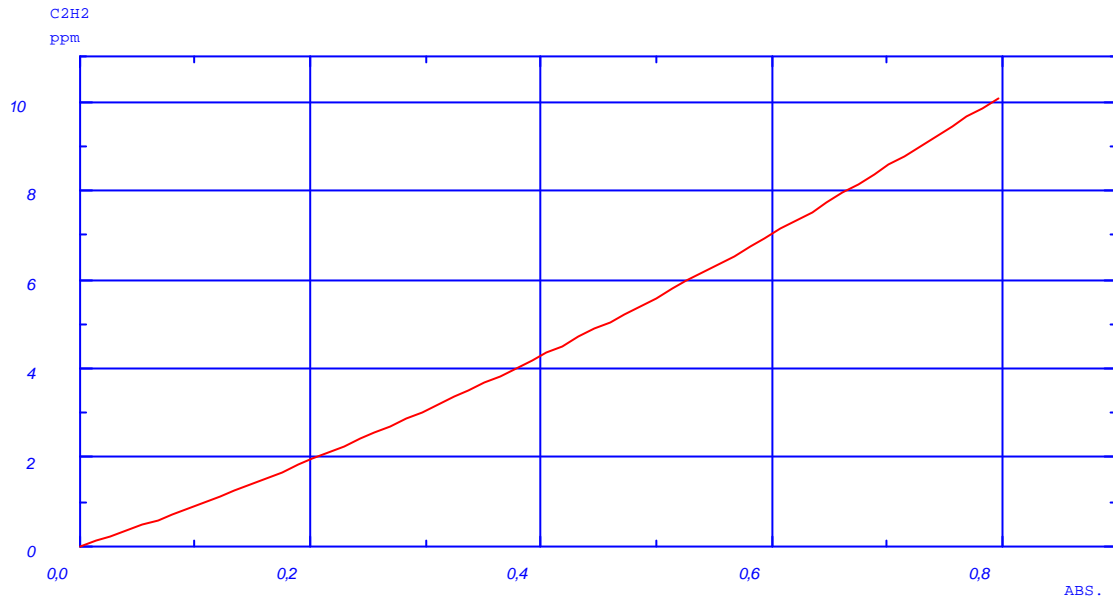


Fig. 54 Concentration of acetylene vs absorbance at 729.35 cm^{-1} .

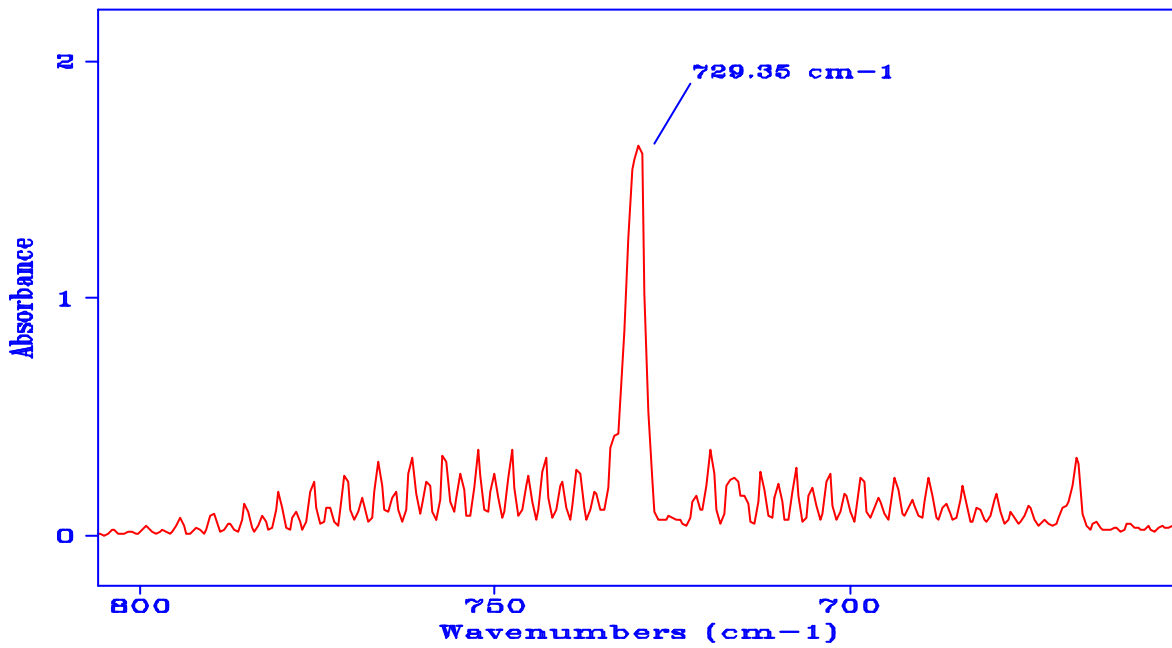


Fig. 55 Calibration spectrum for acetylene in the interval $700 - 800\text{ cm}^{-1}$.

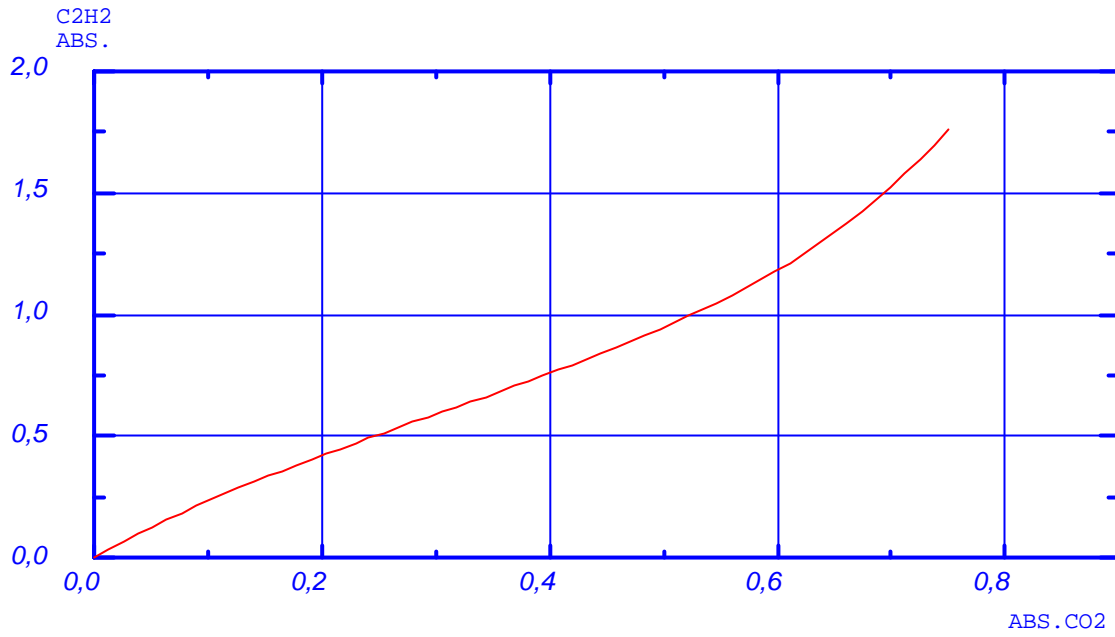


Fig. 56 Interference of CO₂ on acetylene as a function of CO₂ absorbance at 971.53 cm⁻¹

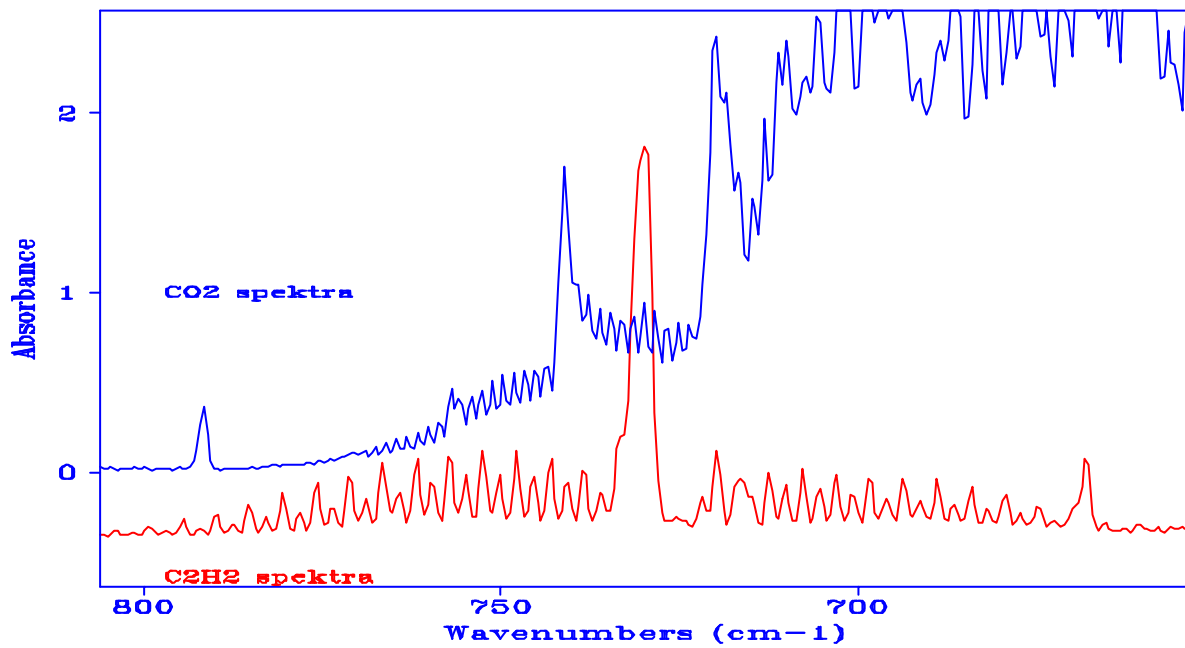


Fig. 57 Calibration spectra of carbon dioxide and acetylene

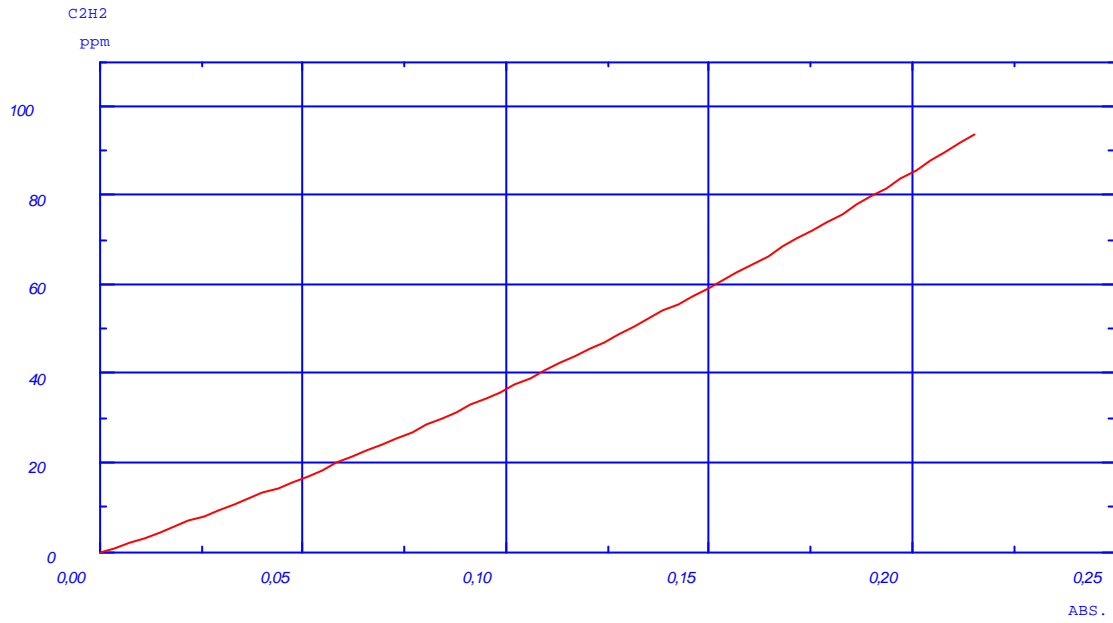


Fig 58. Concentration of acetylene as a function of absorbance at 3304.4 cm^{-1} .

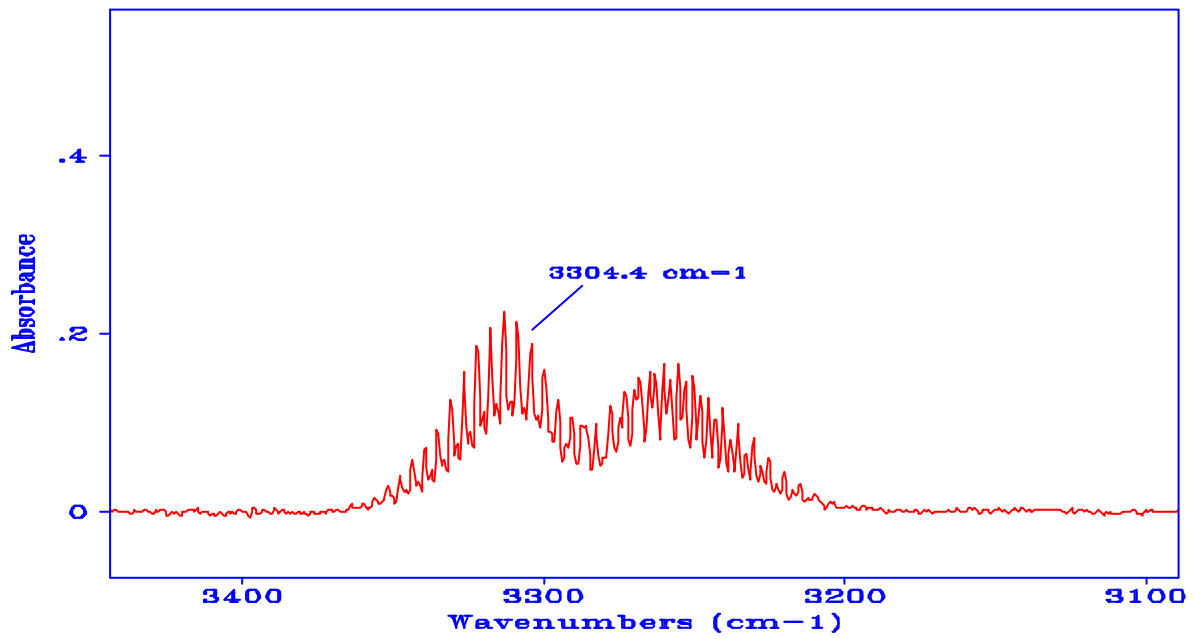


Fig. 59 Calibration spectrum of acetylene in the interval $3200 - 3300 \text{ cm}^{-1}$.

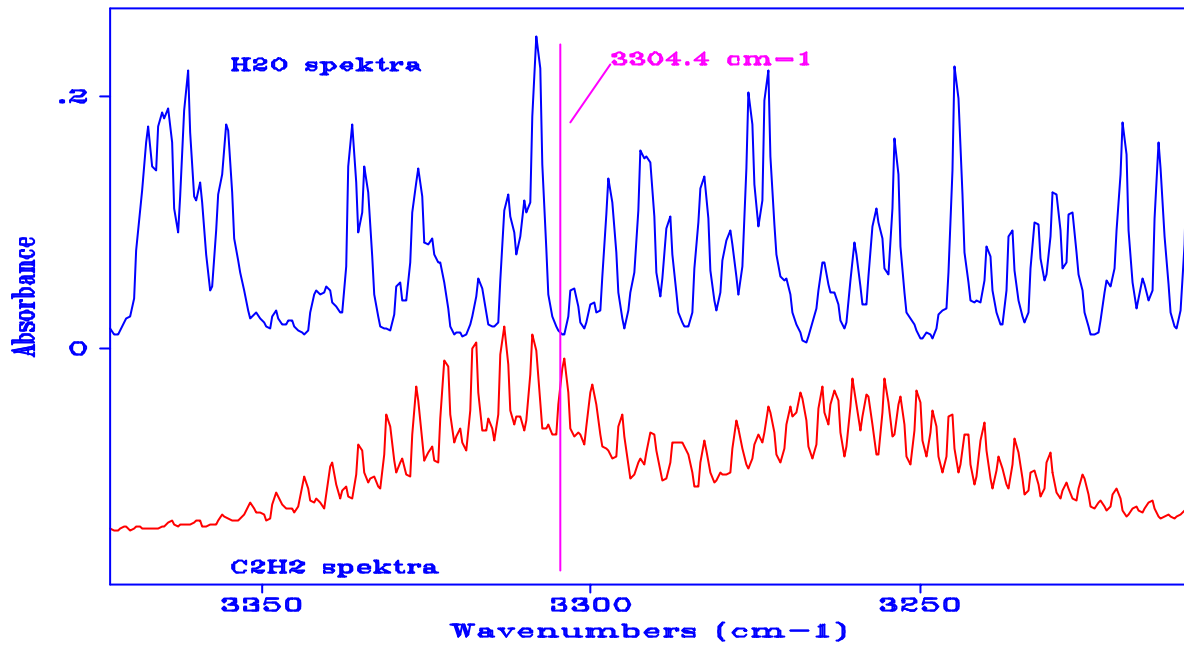


Fig. 60 Calibration spectra of acetylene and water. The water absorption is low !

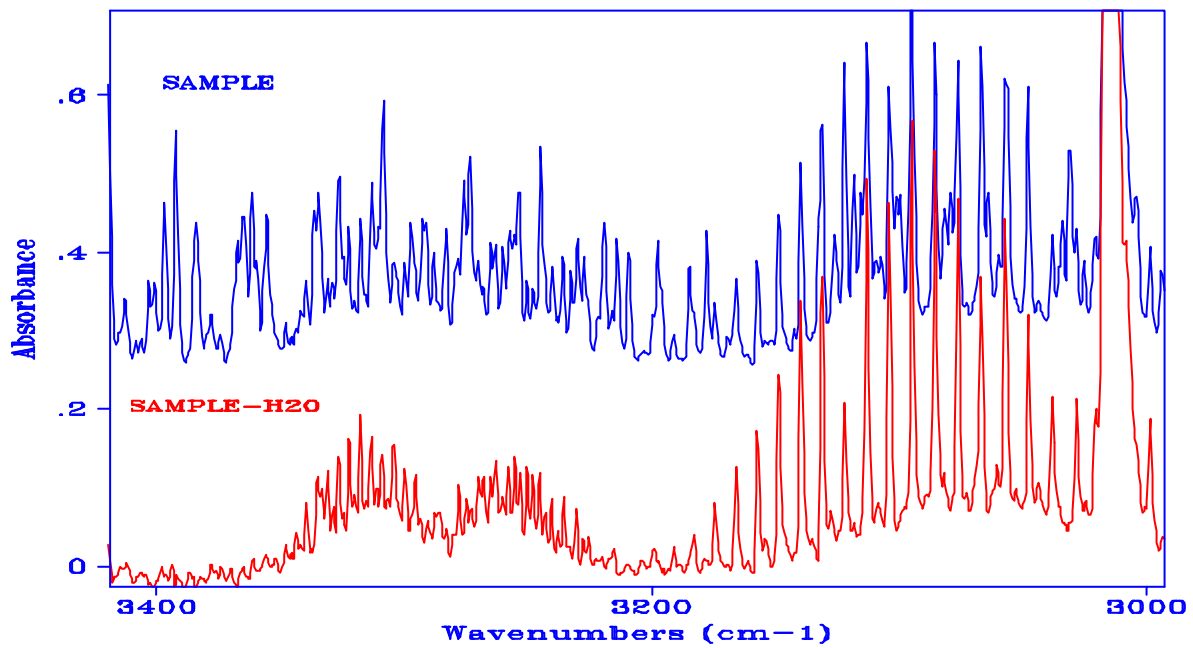


Fig. 61 Flue gas spectra. The lower spectrum equals the upper with water subtracted

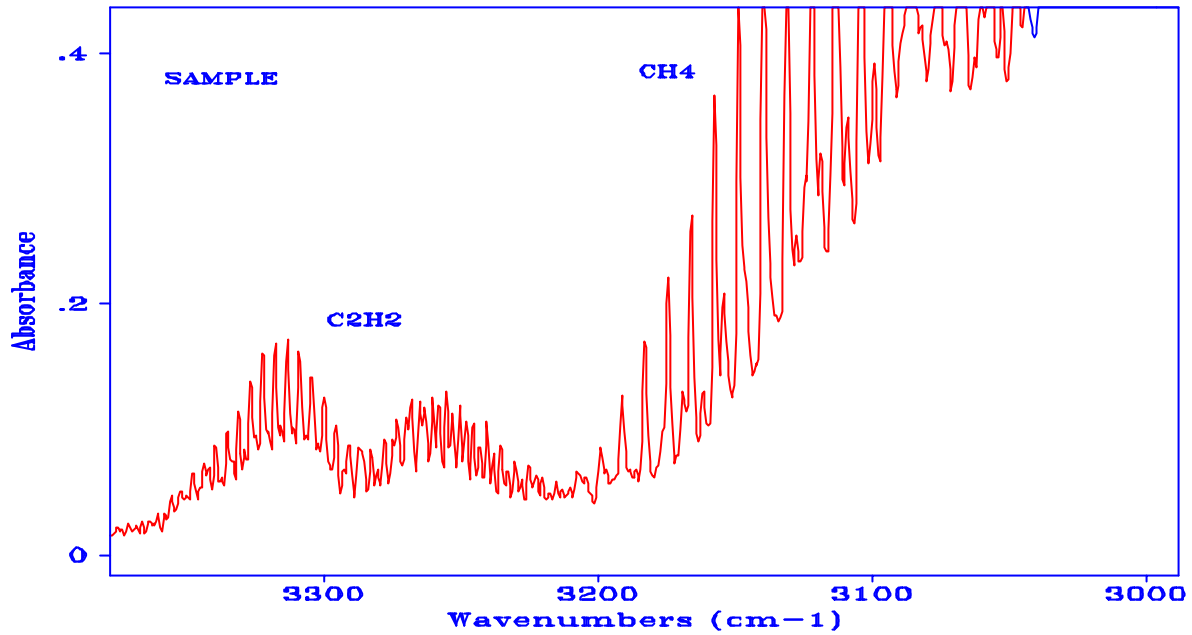


Fig. 62 Dry flue gas spectrum with acetylene and methane

5.10 Propylene

Propylene, like ethylene and acetylene, may be found in flue gases under poor combustion circumstances. It is easy to identify and quantitate down to low levels with good accuracy. Its most dominant absorption peak is located at 912.08 cm^{-1} which also is used for quantitation

Figs. 63 and 64 show the spectrum and calibration curve for propylene. The non-linearity is not so pronounced as with methane, but a polynomial expression has to be used to describe the calibration curve.

Ethylene and carbon dioxide are always present when there is propylene in the flue gas, and both absorb in the same region as propylene (see figs 66 and 68). The magnitude of each of the interferences can be seen in fig. 65 and 67. In wet gas one has also to compensate for interference from water vapour and ammonia

Fig. 69 shows a spectrum of flue gas with 24 ppm propylene and 90 ppm ethylene.

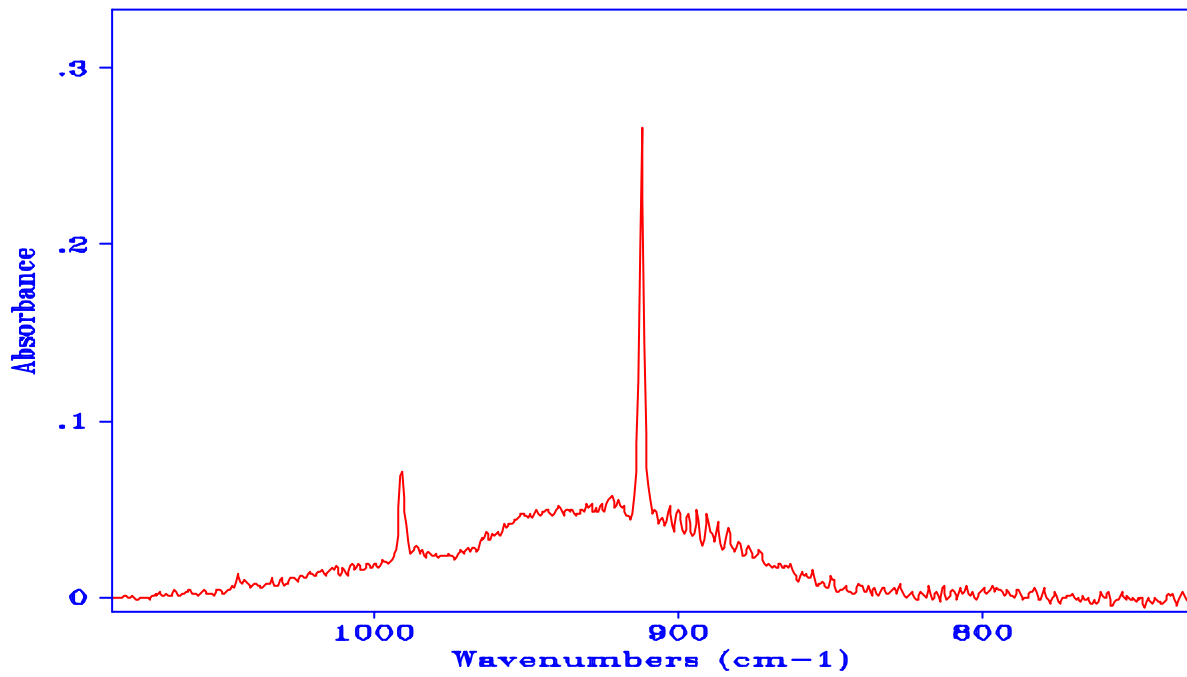
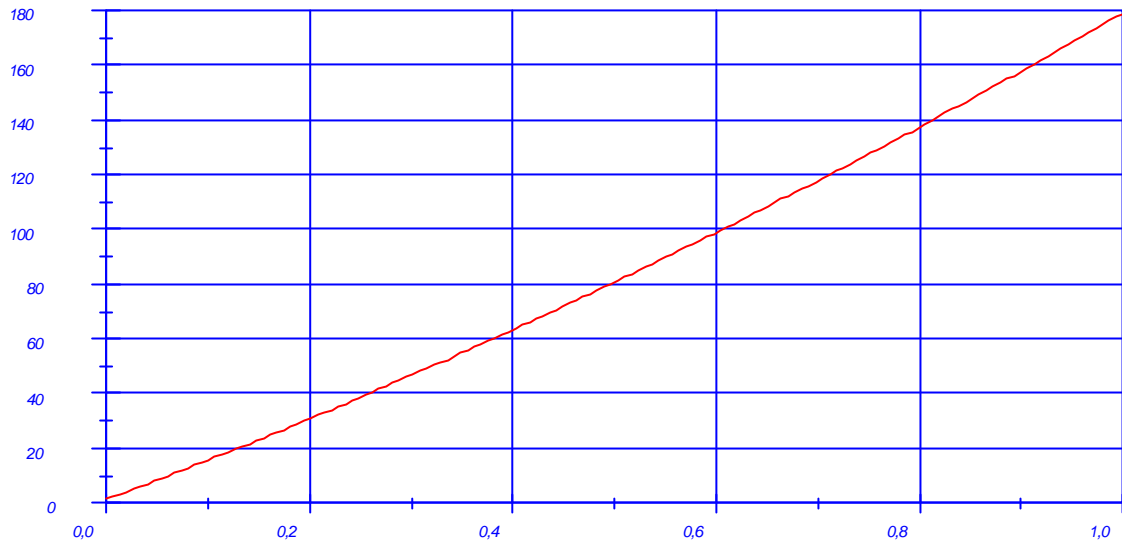


Fig. 64 Calibration spectrum of propylene

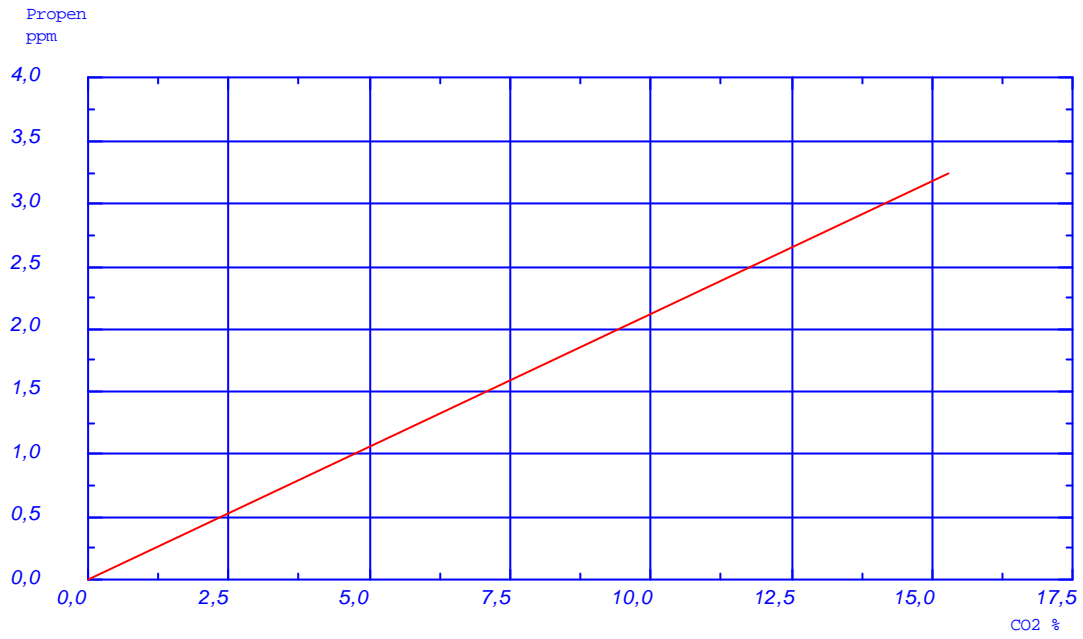


Fig. 65 Interference of carbon dioxide on propylene vs carbon dioxide content

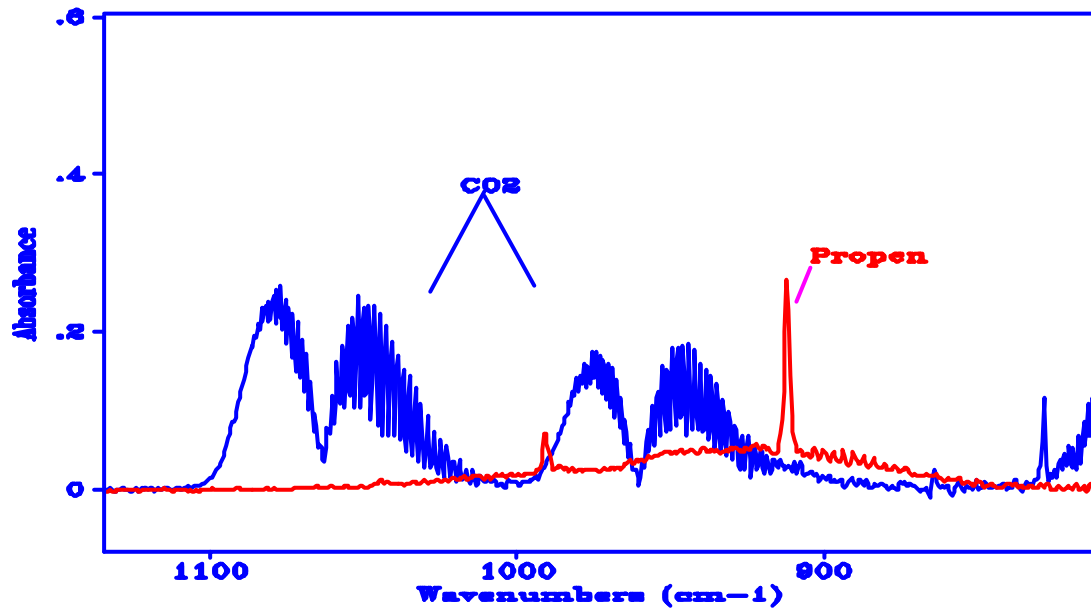


Fig. 66 Calibration spectrum of carbon dioxide and propylene

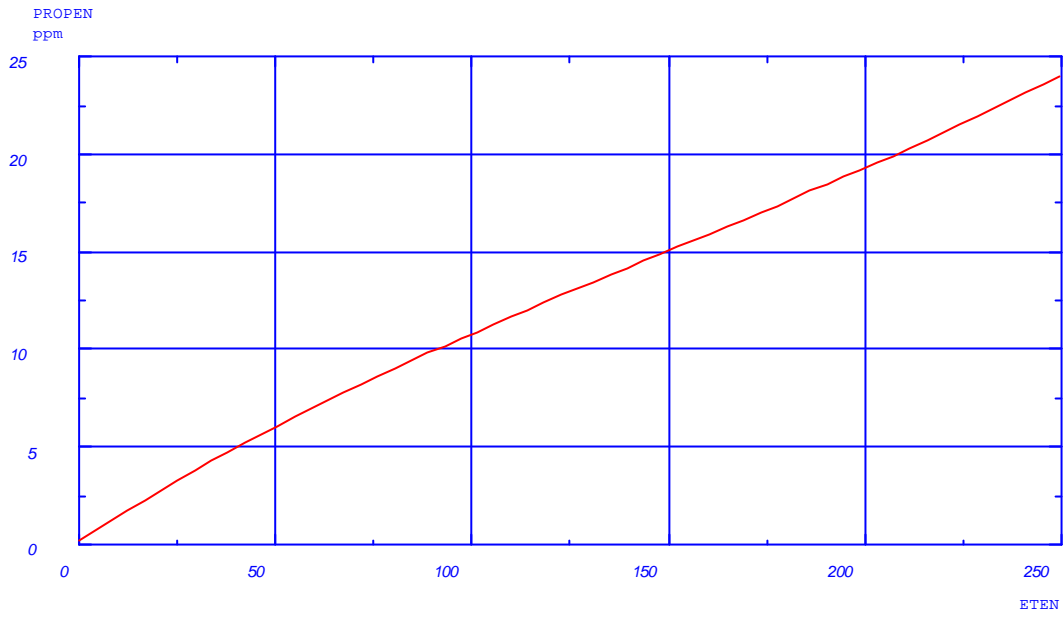


Fig. 67 Interference of ethylene on propylene vs ethylene concentration.

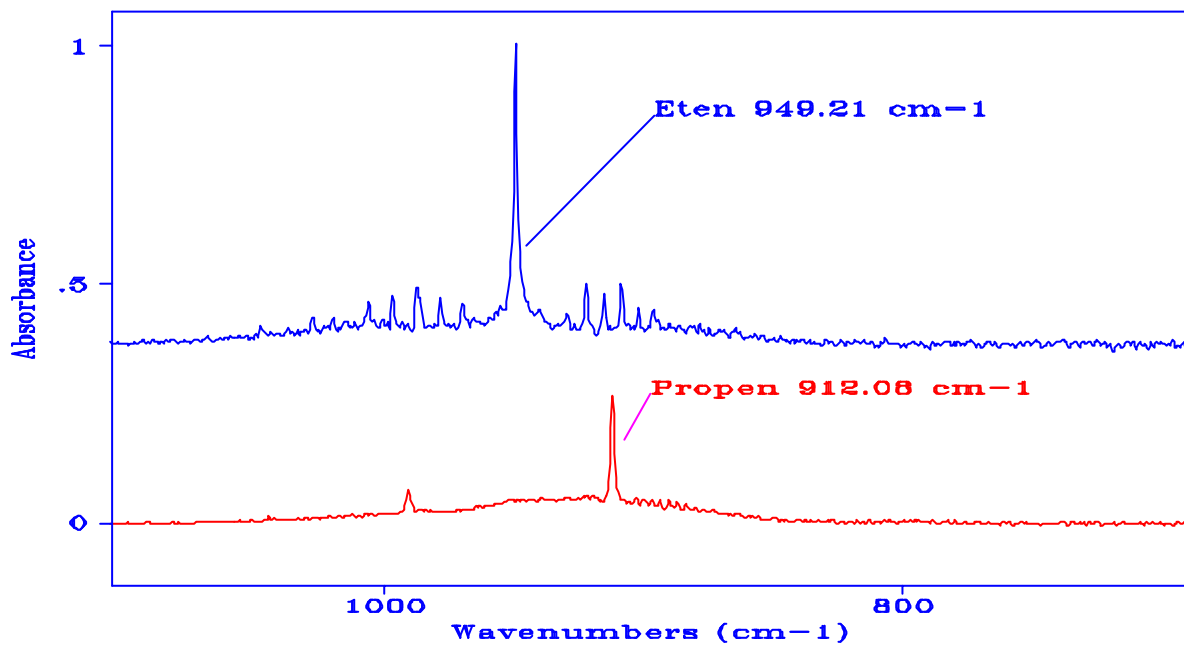


Fig. 68 Calibration spectra of ethylene and propylene

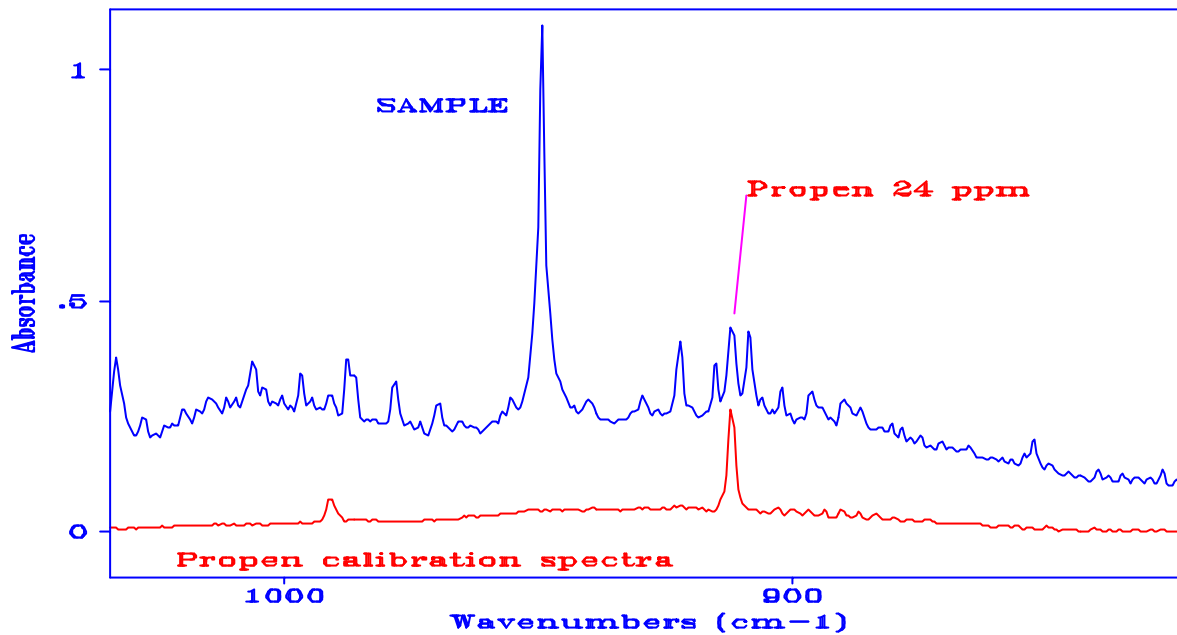


Fig. 69 Flue gas spectrum (upper) containing 24 ppm propylene

5.11 Ethylen

Ethylene can only be measured in the wavenumber region $1100-800\text{ cm}^{-1}$. It also absorbs in other regions but the bands are small and can not be used for quantitation of low ppm levels. The strongest peak is located at 949.21 cm^{-1} (see fig. 71) and is used for quantitation. The calibration curve, as expected, is non-linear and is described with a polynomial expression (see fig. 70). The base wavenumber 918.35 cm^{-1} has been selected since it eliminates interference from propylene.

In fig. 76 calibration spectra for ethylene and propylene are shown. När kalibreringspektra för eten och propen inlagda i samma bild. Propenabsorbansen vid de båda kvantifieringsvärderna ligger i samma nivå och påverkan (störningen) således av samma storleksordning. Vid mycket höga halter av propen kan störningen ej försummas. Propenhalten i rökgaser har emellertid i alla undersökta fall varit låg i förhållande till eten, varför man på goda grunder kan anta att samma förhållande råder vid alla typer av förbränning där dessa ämnen uppträder. Ett mätfel på mindre än 3 % har uppnåtts vad gäller propens interferens på etenbestämningen.

Ett annat ämne med stor störande effekt i området där eten och propen mäts är koldioxid (se Fig. 73 och 74). I Fig 74 syns eten överlagrad på koldioxid.

Till skillnad från propen finns möjlighet att mäta och kvantifiera koldioxid vid ett annat område varför en störande effekt relativt lätt kan beräknas. Fig. 72 visar storleken på interferensen på eten vid olika koncentrationer av koldioxid.

Vad som sagts ovan gäller endast vid mätning av torra gaser. Om mätning skall ske i våta gaser måste hänsyn tas till ammoniak som kan förekomma då mätning sker i dåligt förbrända gaser. I Fig. 75 visas exempel på ett mätspektra från en mätning av kväverikt biobränsle. Provet är i detta fall utspätt ca 20 ggr.

Vid mätning i våta gaser används ett annat basvägtal vid absorbansbestämningen av eten varför propen kan ha en störande effekt av ca 5-8 %. Störningen torde begränsa sig till högst 5 % av mätvärdet med hänvisning till vad som sagts tidigare om propen relativt låga halt i förhållande till eten.

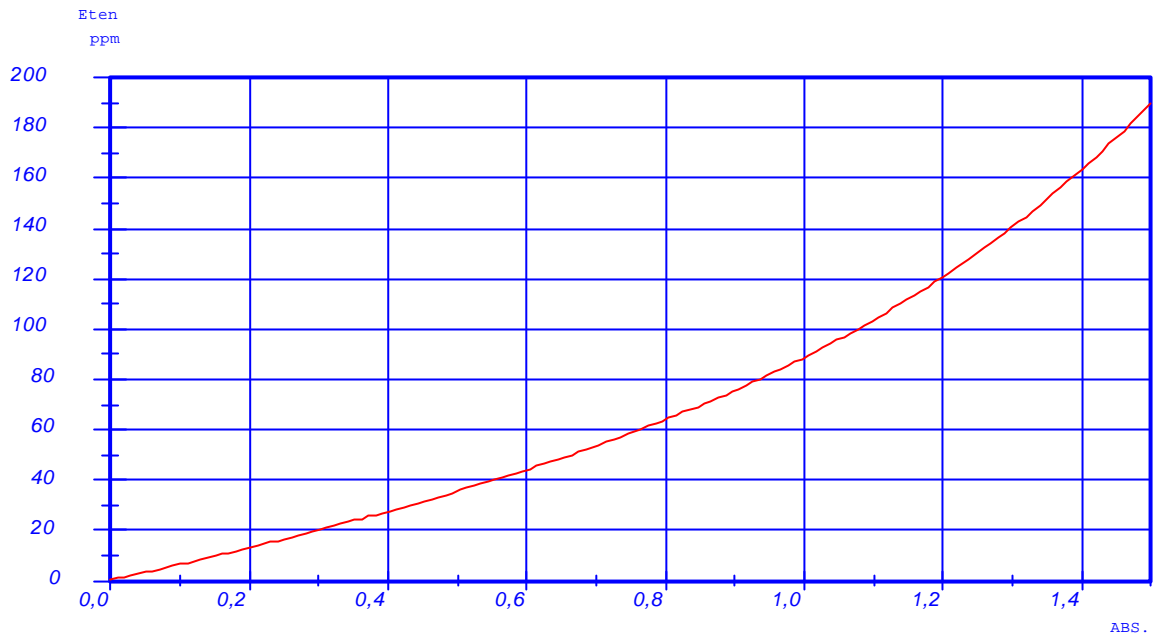


Fig. 70 Concentration of ethylene vs absorbance at 949.21 cm^{-1} .

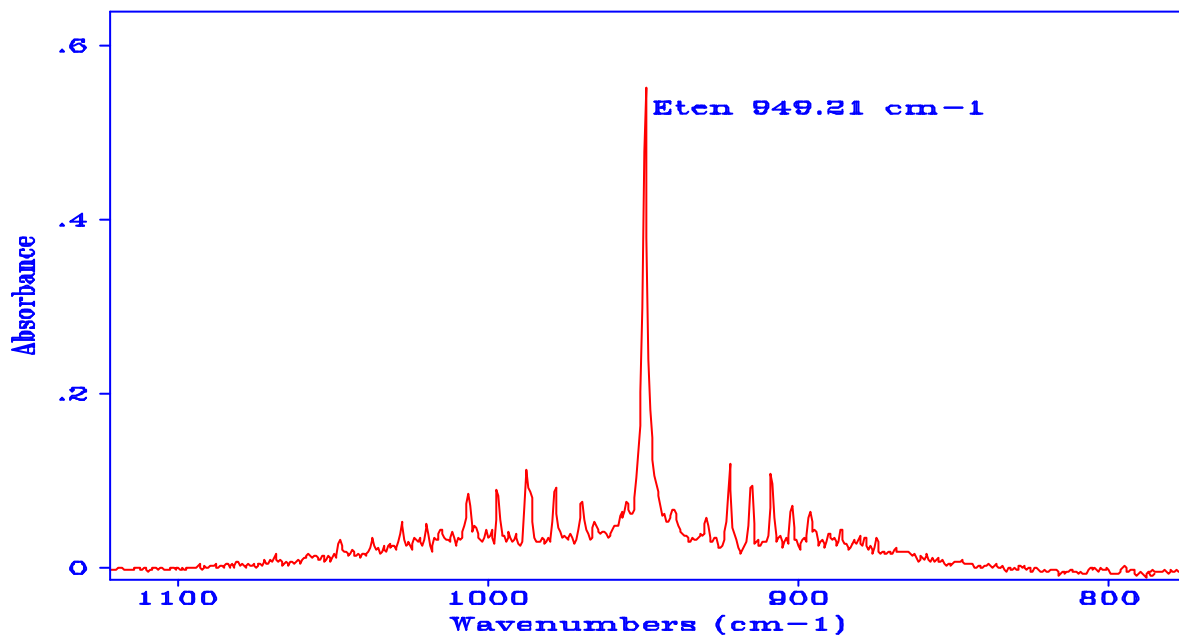


Fig. 71 Calibration spectrum of ethylene. The central peak is used for quantitation

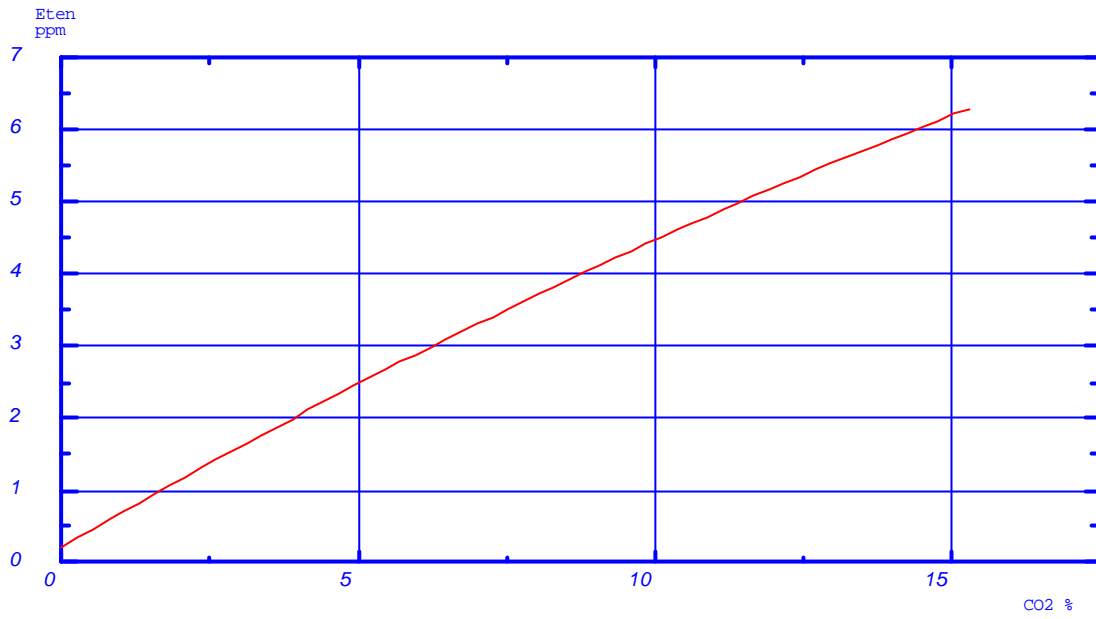


Fig. 72 Interference of carbon dioxide on ethylene vs carbon dioxide content

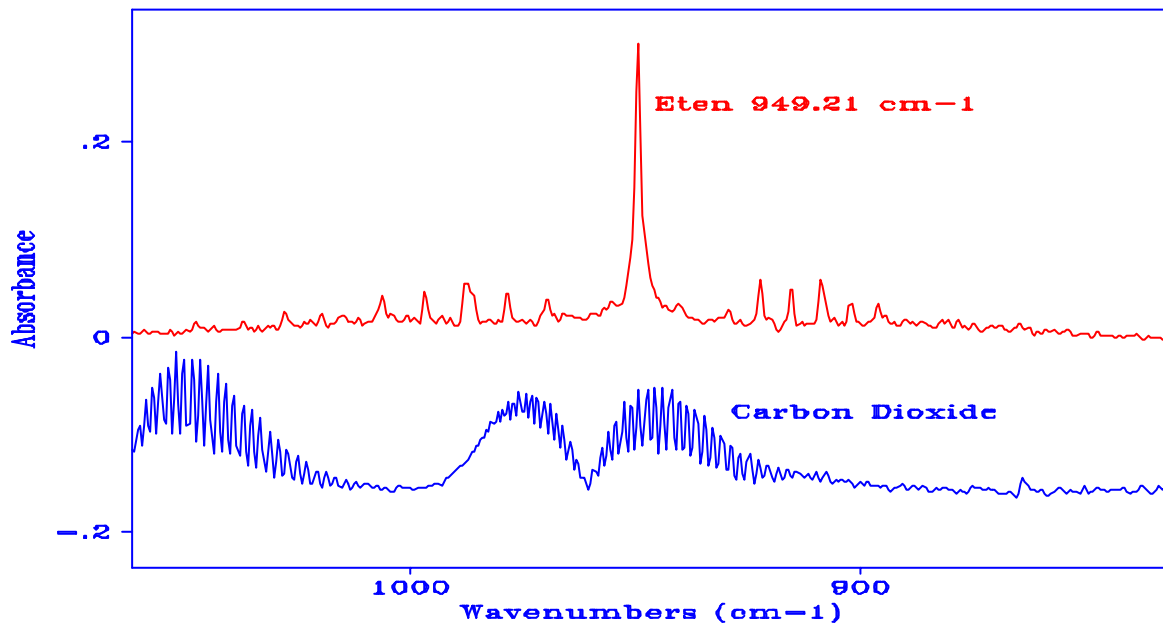


Fig. 73 Calibration spectra of ethylene and carbon dioxide respectively

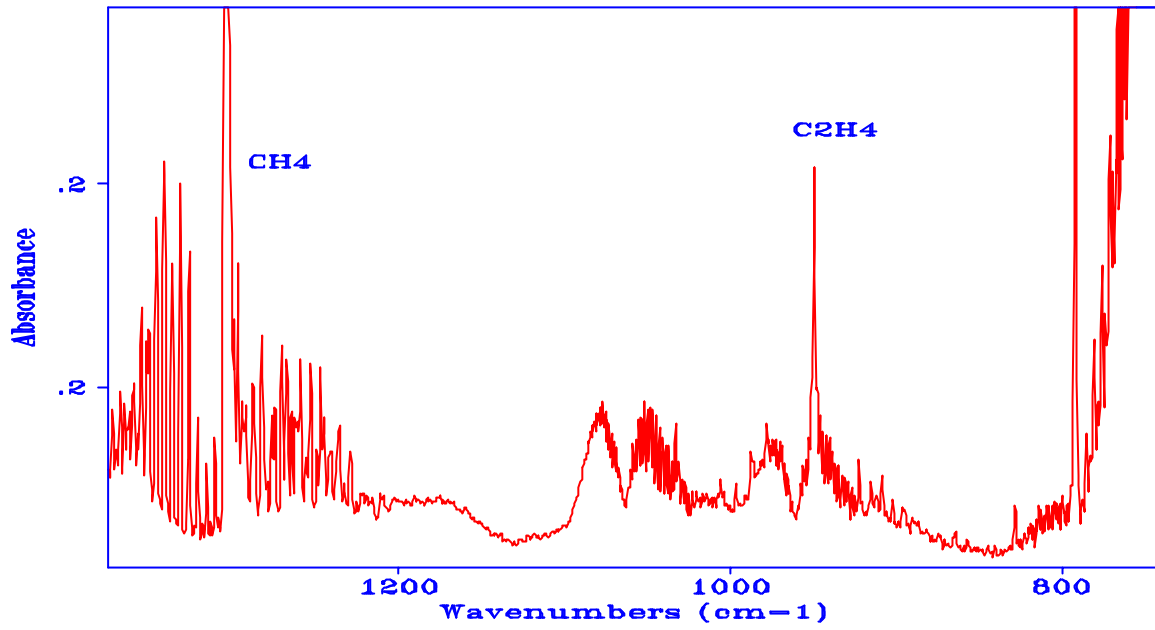


Fig. 74 Flue gas spectrum with methane and ethylene. The ethylene content is about 7 ppm

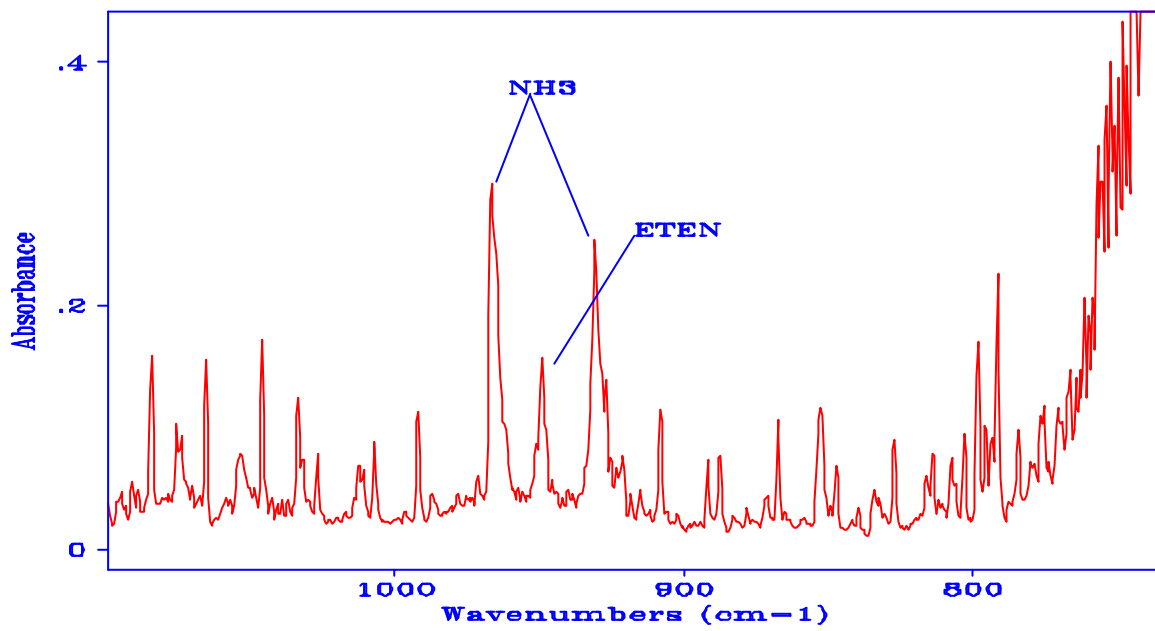


Fig. 75 Spectrum of a strongly diluted flue gas. The undiluted gas contains 200 ppm ammonia

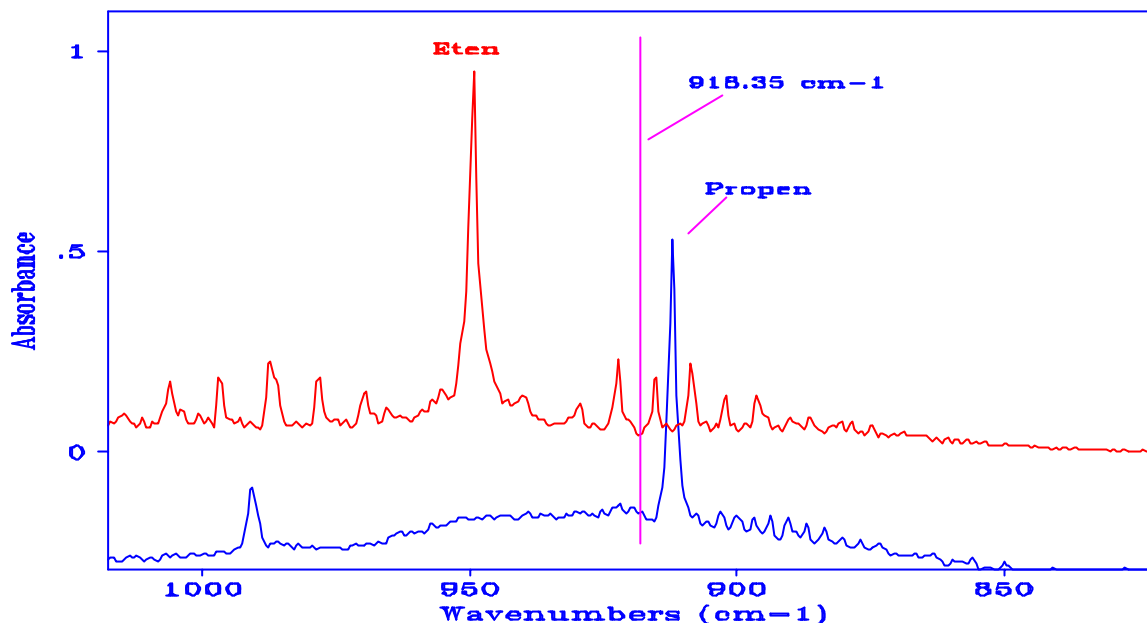


Fig. 76 Calibration spectra of ethylene and propylene
The base wavenumber for ethylene, 918.35 cm^{-1} is indicated.

6 Generella erfarenheter (General experiences)

Erfarenheterna från de mätningar med FTIR som utförts har efter hand medverkat till att tekniken förfinats och utvecklats. Nya möjligheter har kommit i dagen och den förmodade flexibiliteten har bekräftats.

Valet av kyvettlängd (20 meter) har visat sig värdefull då spädning av provgasen varit nödvändig i många fall. Vid mätning av gas innehållande höga halter av tyngre kolväten har utspädning använts för att eliminera risken för kondensation men även för att minska risken för vidare reaktioner i gasen. De i gasen ingående komponenternas partialtryck minskar och därmed minskar risken för avsättningar i mätsystemet. Man uppnår en relativt god mätnoggrannhet även vid kraftig utspädning av provgasen.

Kyvettlängden tillsammans med vilken detektor som används avgör hur snabbt en mätcykel kan utföras. Till detta kommer den tid för datorbearbetning av det vid varje mätning upptagna spektrat.

Med den 20 m cell och DTGS-detektor som använts har en total cykeltid på ca 3,5 min uppnåtts. Detta gäller då 20 scan adderas för varje mätspektra för att uppnå tillräcklig noggrannhet. Med en 20 m cell och MCT-detektor beräknas den totala cykeltiden kunna minskas till 15 s för att uppnå samma mätkvalitet. För att kunna mäta snabbare förlopp kommer SPs utrustning att kompletteras med en cell med kyvettlängden 4 m. Om kyvettlängden minskar till t ex 4 m och en DTGS-detektor används kommer sannolikt tiden för varje mätning med bibehållen mätnoggrannhet kunna reduceras till ca 30 s.

Den valda spektralupplösningen, ca 1 cm^{-1} , medför att interferenser kan behandlas på ett tillfredsställande sätt. En lägre upplösning medför brister i detta avseende, men å andra sidan minskar den nödvändiga observationstiden något.

Erfarenheten har också visat att för att uppnå en hög noggrannhet vid mätning krävs olika typer av gasberedning beroende på vilka parametrar som skall mätas. Vid mätning av NO och NO₂ bör dessa mätas i torr gas då vatteninterferensen är direkt avgörande för den noggrannhet med vilken dessa gaser kan bestämmas.

Även vid mätning av lättare kolväten, framför allt vid mätning i rökgaser från fastbränsleledning med sämre förbränning, bör torkning av gasen ske. Kondenserande gaser t ex ammoniak, metanol, formaldehyd och ättiksyra kan förekomma i höga halter och annars bidra till en förhöjd onoggrannhet. Man kan lösa dessa interferensproblem programmässigt men på grund av den ökade komplexiteten i beräkningsalgoritmerna som detta medför rekommenderas att mätning sker efter kondensering av mätgasen.

Det har också konstaterats att man i detta fall bör undvika att använda blågel för torkning av gasen före analys då det har visat sig att gelen förutom vatten även absorberar lättare kolväten.

Ammoniak måste mätas på fuktiga gaser, liksom eventuella andra kondenserbara komponenter som är aktuella. Detta innebär en begränsning i möjligheten till samtidig mätning av ett flertal komponenter. Sekventiell mätning på kalla och varma rökgaser från skilda gasberedningssystem är då en möjlighet, åtminstone i processer utan snabba förändringar. Denna princip har tillämpats i flera mätsituationer, och visat sig vara klart hanterbar. En annan möjlighet, som dock kräver viss ombyggnad av instrumentet är att förse detta med en "torr" och en "våt" gascell. Detta är möjligt eftersom "ena halvan" av strålknippen i instrumentet inte utnyttjas. Detta har dock inte provats i praktiken.

Relativt mycket programanpassningsarbete har varit nödvändigt för att åstadkomma ett utvärderingssystem med tillfredsställande noggrannhet och snabbhet. Efter successiv utveckling lagras resultaten (halter och tider) idag i ASCII-format som kan tas in i lämpliga spreadsheetprogram, t ex Microsoft Excel. Detta förenklar naturligtvis utvärdering och presentation.

Eftersom hela spektra tas upp vid varje mättidpunkt blir snabbt datamängden relativt stor. Ett spektra tar ca 24 kb minnesutrymme, varför datahanteringen måste ägnas viss omsorg vid kontinuerlig användning av utrustningen.

En av de faktorer som tidigare försvårade användning av FTIR-teknik i industriell miljö var den bristande mekaniska stabiliteten hos interferometern. Några sådana problem har inte kunnat konstateras under den tid som utrustningen varit i kommersiell drift. Utrustningen har använts vid ett 30-tal fältmätningar och ett antal laboratoriemätningar i olika uppställningar. Transporter och varierande uppställningsmiljöer har därför varit legio, men inte medfört några problem.

Beträffande underhållsbehov är det svårt att ge någon rättvisande bild för en användning i kontinuerlig drift under konstanta betingelser i en förbränningsanläggning. Den aktuella utrustningen har varit i drift periodvis under uppskattningsvis 500 h fördelat på ca två år och delvis arbetat med starkt oförbrända gaser. Under denna tid har utbyte av speglar gjorts en gång. Kostnaden för detta är ca 10.000 kr. I övrigt har inga särskilda underhållsinsatser behövts göras.

Spegelbyten bör ske då transmittansen genom cellen minskar till en nivå som medför en oacceptabelt hög onoggrannhet. Rengöring kan inte fullt ut regenerera den ursprungliga transmittansen. Byte, eller nybeläggning (recoating) av speglarna blir då nödvändig. Detta gäller främst då instrumentet utsätts för dåligt förbrända gaser, t ex från småskalig biobränsleeldning. För att avhjälpa detta kommer SPs instrument att i förutsättningen köras vid 150 °C istället för som hittills vid 80 °C. Långtidsstabiliteten hos instrumentet, indikerat i form av spektraljämförelser på samma prov, vid skilda tidpunkter tycks vara god. Möjligtvis kan denna bli något sämre vid den högre temperaturen som nu kommer att användas. Den differentiella absorptionsmetodiken kompenserar dock för möjliga sådana problem.

Slutligen kan nämnas den fördel det innebär att koldioxidhalten mäts på samma gas som övriga parametrar mäts på. Normalisering av utsläppsdata till t ex mg/MJ blir därför otvetydig i detta avseende, oavsett om läckage skulle uppstå i provtagningssystemet etc.

7 Slutsatser (conclusions)

Den använda FTIR-utrustningen har under ca två års tid använts för emissionsmätningar på laboratorium och i fält under skiftande betingelser. Både konventionella utsläppsparametrar som CO₂, NO och SO₂ och andra såsom metan, propen, ammoniak och lustgas har mätts.

Följande kan konstateras:

- FTIR-tekniken erbjuder en troligen unik flexibilitet vad gäller ämnen och mätområden.
- Det krävs ett omfattande kalibreringsarbete om noggrann mätning av ett flertal komponenter skall ske samtidigt. I föreliggande fall har detta genomförts av utrustningsägaren, men det är rimligt att leverantören erbjuder denna service.
- Kalibreringen är "absolut" då den väl genomförts, vilket är en klar driftsmässig fördel.

- Det krävs mer analysteknisk kunskap av användaren än vad som krävs för konventionella analysinstrument. Å andra sidan ger systemet unika möjligheter till kontroll och utveckling av mät- och utvärderingsrutiner.
- Gasberedningen före mätning är en viktig faktor att ta hänsyn till. Normalt är kylning och kondensering av provgasen att föredra. Utspädning kan också vara aktuell. För kondenserbara komponenter är "varm mätning" nödvändig, vilket kan begränsa teknikens möjligheter till samtidig mätning av ett flertal komponenter.
- Inga problem med mekanisk instabilitet har konstaterats.
- Inga onormala underhållsbehov har kunnat konstateras. Underlaget är dock begränsat i detta avseende.